

# Neue Konzepte zur Herstellung von Polymernanokompositen

## **Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)**

im Promotionsprogramm Materialchemie und Katalyse

an der Bayreuther Graduiertenschule

für Mathematik und Naturwissenschaften (BayNAT)

der Universität Bayreuth

vorgelegt von

**Josef Hausner**

geboren in Weiden

Bayreuth, 2015



---

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 2010 bis November 2015 am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I (ACI) an der Universität Bayreuth unter Betreuung von Herrn Prof. Dr. Josef Breu angefertigt.

Vollständiger Abdruck der von der Bayreuther Graduiertenschule für Mathematik und Naturwissenschaften (BayNAT) der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. Nat.).

Dissertation eingereicht am: 27.11.2015

Zulassung durch die Prüfungskommission: 03.12.2015

Wissenschaftliches Kolloquium: 04.05.2016

Amtierender Direktor: Prof. Dr. Stephan Kümmel

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. Josef Breu	(Erstgutachter)
Prof. Dr. Volker Altstädt	(Zweitgutachter)
Prof. Dr. Georg Papastavrou	(Vorsitz)
Prof. Dr. Jürgen Senker	

---

---

## *Meiner Familie*

*Die Naturwissenschaften braucht der Mensch zum Erkennen, die Religion zum Handeln, weil wir mit unseren Willensentscheidungen nicht warten können, bis die Erkenntnisse vollständig, und bis wir allwissend geworden sind.*

Max Planck (1858 – 1947)

---

## Inhalt

Abkürzungsverzeichnis .....	VII
1. Zusammenfassung.....	1
2. Summary.....	3
3. Einleitung .....	5
3.1. Polymernanokomposite.....	5
3.2. Schichtsilicate .....	7
3.2.1. Aufbau und Eigenschaften von Schichtsilicaten .....	7
3.2.2. Schichtsilicate als Nanofüllstoff .....	9
3.3. Herstellung von Polymerschichtsilicatnanokompositen .....	10
3.3.1. Organophilierung von Schichtsilicaten.....	10
3.3.2. Einarbeitung von modifizierten Schichtsilicaten in Polymermatrizen.....	11
3.4. Flammschutz von Polymerschichtsilicatnanokompositen .....	13
3.4.1. Entstehung eines Feuers .....	13
3.4.2. Flammschutzmechanismus von Schichtsilicaten.....	14
3.4.3. Analyseverfahren für den Flammschutz: Cone-Kalorimetrie .....	15
4. Synopsis .....	19
4.1. Motivation.....	19
4.2. Tris(2,4,6-triamino-1,3,5-triazin-1-ium) Dihydrogenphosphat Monohydrogenphosphat Tetrahydrat.....	22
4.3. Trägerschmelze, eine innovative Lösemittel/Feststoff unterstützte Methode zur Schmelzcompounding für eine hohe Dispersionsqualität in Polymernanokompositen .....	25
4.4. Erhöhung der Entzündungszeit für Polystyrol-Schichtsilicat-Nanokomposite gefüllt mit $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -modifizierten Schichtsilicaten.....	29
5. Ergebnisse .....	33
5.1. Tris(2,4,6-triamino-1,3,5-triazin-1-ium) Dihydrogenphosphat Monohydrogenphosphat Tetrahydrat.....	33
5.2. Trägerschmelze, eine innovative Lösemittel/Feststoff unterstützte Methode zur Schmelzcompounding für eine hohe Dispersionsqualität in Polymernanokompositen .....	49
5.3. Erhöhung der Entzündungszeit für Polystyrol-Schichtsilicat-Nanokomposite gefüllt mit $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -modifizierten Schichtsilicaten.....	73
6. Quellen.....	101
7. Publikationen/Manuskripte und Posterbeiträge.....	107

8. Danksagung .....	109
9. Erklärung des Verfassers .....	111



**Abkürzungsverzeichnis**

Abb.	Abbildung
$\alpha_{\max}$	maximales Aspektverhältnis
ATH	Aluminiumtrihydroxid
bpy	Trisbipyridineisen(II)chlorid
bpy-Hec	mit Trisbipyridineisen(II)chlorid modifizierter Hectorit
bzw.	beziehungsweise
C18	Octadecylamin
C18-Hec	mit Octadecylamin modifizierter Hectorit
ca.	circa
et al.	et alii (und andere)
etc.	et cetera (und die übrigen Dinge)
HT	Hochtemperatur
kW	Kilowatt
m <sup>2</sup>	Quadratmeter
MMT	Montmorillonit
MOH	Magnesiumhydroxid
nm	Nanometer
O-Hec	organophiler Hectorit
O-MMT	organophiler Montmorillonit
PHRR	peak of heat release rate (Wärmefreisetzungsrate)
PS	Polystyrol
PS-bpy-Hec	Polystyrolnanokomposit mit Trisbipyridineisen(II)-chlorid modifiziertem Hectorit als Füllstoff
PS-C18-Hec	Polystyrolnanokomposit mit Octadecylamin modifiziertem Hectorit als Füllstoff

rb	ribbon (Band)
RT	Raumtemperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
v.a.	vor allem
wt%	Gewichtsprozent
z.B.	zum Beispiel
%	Prozent
<	kleiner
>	größer
°C	Grad Celsius

## 1. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation ist es gelungen, eine neue Compoundingmethode zu entwickeln, die es ermöglicht Schichtsilicate mit hohen Aspektverhältnissen unter Erhalt der Grenzflächen in Hochtemperaturpolymere zu transferieren. Überdies konnte durch eine gezielte Organophilierung ein Nanofüllstoff synthetisiert werden, der deutlich verbesserte Flammseigenschaften im Nanokomposit aufwies. Mechanische Charakterisierungen der Nanokomposite wurden in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl Polymere Werkstoffe der Universität Bayreuth im Rahmen des SFB 840 (B3) durchgeführt.

Die Herstellung leistungsfähiger Polymer-Schichtsilicat-Nanokomposite stellt dabei hohe Ansprüche sowohl an die Methode als auch an die Füllstoffe selbst. Neben einem optimierten Grenzflächenmanagement (Funktionalität und Kompatibilität) stellen der Erhalt des Aspektverhältnisses und die homogene Dispergierung des Nanofüllstoffs in der Matrix Kernpunkte dar.

Zur Herstellung der Nanokomposite wurden zwei verschiedene Schichtsilicat-typen verwendet (natürlicher MMT und synthetische Hectorite), die sich in ihren Eigenschaften signifikant unterscheiden. Als Zielmatrix diente Polystyrol.

Zunächst stand die Synthese eines hochtemperaturstabilen Modifikators im Vordergrund, der sowohl den Ansprüchen für die Einarbeitung in HT-Polymere als auch als Flammschutzmodifikator genüge leisten sollte. Dazu wurde Melaminorthosphosphat, das als Flammschutzmittel an sich eingesetzt wird und eine hohe Temperaturstabilität besitzt, nach der Vorschrift von de Ridder synthetisiert. Bei einer Rekristallisation des Phosphats wurde eine neue Hydratform erhalten, deren Struktur mittels Einkristallstrukturanalyse geklärt werden konnte. Dabei wurde eine Abhängigkeit vom pH-Wert und der Stöchiometrie festgestellt.

Ein weiterer zentraler Punkt war die Entwicklung einer Methode zur Herstellung von Schichtsilicatnanokompositen, welche zum einen eine hohe Dispersionsqualität des Füllstoffs garantiert und gleichzeitig technisch leicht anwendbar ist. Einen der Kernpunkte bildet hierbei der Erhalt der spezifischen Grenzfläche

zwischen Füllstoff und Matrix während der Nanokompositherstellung. Durch das innovative Konzept einer Transfermatrix wurde eine Methode entwickelt, die es erlaubt diese Grenzflächen selbst in Schmelzextrusionsprozessen zu bewahren. Dabei lieferte das Transfer Batch Blending vergleichbare Ergebnisse zum Solution Blending, das als ein optimiertes Dispergierverfahren für Polymernanokomposite gilt. Zur Evaluierung wurden neben TEM-Aufnahmen auch Gaspermeationsmessungen durchgeführt, wobei Solution und Transfer Batch Blending vergleichbare und im Vergleich zur Schmelzextrusion eine erhöhte Reduktion der Gaspermeabilität zeigten.

Außerdem wurde ein Polystyrolschichtsilicatanokomposit hinsichtlich seiner Flammseigenschaften und hier im speziellen auf die Beeinflussung der time of ignition untersucht. Zur Funktionalisierung und Organophilierung des synthetischen Hectorits kamen hier ein eisenhaltiger Modifikator und ein Alkylamin zum Einsatz. Neben einer guten Dispersionsqualität beider Nanofüllstoffe zeigte sich bei Cone-Kalorimetertests bei dem eisenhaltigen Nanofüllstoff auch eine Verschiebung der time of ignition zu höheren Werten, welches zum einen auf die höhere Temperaturstabilität des Modifikators und zum anderen auf die katalytische Wirkung des enthaltenen Eisens zurückzuführen ist.

Diese Arbeit ist eine kumulative Dissertation. Die detaillierten Ergebnisse werden im Ergebnisteil beschrieben.

## 2. Summary

A new compounding method was developed within this thesis allowing the transfer of high aspect ratio layered silicates into high temperature polymers under preservation of the specific interface. Moreover a nanofiller was synthesized through specific organophilization showing distinctly improved flammability properties of the nanocomposite. Mechanical characterizations of the nanocomposites were done in cooperation with the department of polymer engineering of the University of Bayreuth in the context of the SFB 840 (B3).

Synthesis of efficient polymer layered silicate nanocomposites provide grand requirements to the blending method as well as to the filler itself. Next to an optimized interlayer management (functionality and compatibility) the conservation of aspect ratio and the homogeneous dispersion of the nanofiller in the matrix are essential.

For nanocomposite preparation two types of layered silicates were used (naturally MMT and synthetic hectorites), showing significant differences in their properties. The matrix used in the experiments was polystyrene.

Initially the focus was set on the synthesis of a high temperature stable modifier, which satisfies the requirements for both the compounding in HT-polymers and as a modifier for flame retardancy. Therefore melaminium orthophosphate, a flame retardant itself with a high temperature stability, was synthesized according to de Ridder. Recrystallization of the phosphate delivered a new hydrate form, whose crystal structure could be solved via single crystal x-ray diffraction analysis. Thereby a dependency of the ph value and the stoichiometry was found.

Further central aspect was the development of a compounding method for layered silicate nanocomposites, delivering a high dispersion quality of the filler and at the same time being technically benign. Thereby a crucial point is the prevention of the specific interface between filler and matrix during nanocomposite compounding. Through the innovative concept of the transfer batch a method was developed, which allows the preservation of the specific interface

even when using melt compounding. Thereby the transfer batch blending method provides comparable results to solution blending, an optimized method for good dispersion quality in polymer nanocomposites. Evaluation of the method was done by TEM micrographs and gas permeability measurements. Solution blending and transfer batch blending show comparable results and compared to melt compounding an increased reduction of the gas permeability.

Moreover a polystyrene layered silicate nanocomposite was investigated for its flammability properties and in special the influence on time of ignition. The synthetic hectorite was functionalized and organophilized by a ferrous modifier and an alkylamine. Next to the good dispersion quality of both nanofillers the cone-calorimeter tests show an improved time of ignition for the ferrous nanofiller for the first time. This was attributed to the higher thermal stability of the modifier and the catalytic activity of included iron.

This is a cumulative thesis. The detailed description of the results can be found in the results section.

### 3. Einleitung

#### 3.1. Polymernanokomposite

Heutzutage ist die Nachfrage nach verbesserten Gebrauchsmaterialien, wie z.B. Verpackungsmaterialien, Autoreifen, etc., sehr groß. Durch die Verwendung von Verbundmaterialien (Kompositen) ist es möglich die Vorteile verschiedener Stoffe miteinander zu kombinieren und gleichzeitig spezifische Nachteile zu kompensieren. Durch die Variation in der Zusammensetzung lassen sich so die gewünschten Eigenschaften in weiten Bereichen einstellen und teilweise völlig neue generieren.

Dabei stellen Polymernanokomposite eine neue Klasse der Verbundmaterialien dar, da sie eine höhere Leistungsfähigkeit im Vergleich zu konventionellen Mikrokompositen besitzen. Durch eine erhöhte Grenzfläche der Nanofüllstoffe kann eine bessere Anbindung an die Matrix erfolgen, wodurch die Eigenschaften gravierend verbessert werden. Grundsätzlich weisen die verwendeten Additive in mindestens einer Dimension eine Nanometerausdehnung ( $< 100$  nm) auf und lassen sich in 3 Typen einteilen. Befinden sich alle drei Dimensionen im Nanometerbereich, so spricht man von isodimensionalen Nanopartikeln. Bei Typ 2 besitzen die Teilchen nur in zwei Dimensionen eine Nanometerausdehnung und in der dritten Dimension eine größere Maßeinheit. Die Partikel bilden dabei längliche Strukturen, so dass diese als Nanotubes bezeichnet werden. Dagegen tritt bei Typ 3 nur in einer Dimension eine Nanometerskala auf. Der Füllstoff bildet dabei Schichten aus, die ein paar Nanometer dick und hunderte bis tausende Nanometer lang und breit sind. Man fasst diese Gruppe unter dem Namen der „polymer-geschichteten Kristall-Nanokomposite“ zusammen.<sup>[1]</sup> Aufgrund der hohen Leistungsfähigkeit finden Polymernanokomposite auch Anwendung in der Luftfahrt und der Automobilindustrie, da sie den jeweils geforderten hohen Sicherheitsstandards und Anforderungsprofilen entsprechen. So bestehen z.B. die Flügel und der Flugzeugrumpf eines Boeing 787 Dreamliners zu über 50% aus Kompositmaterialien und der Rahmen und die Außenseite eines BMW I3 zu 70% aus karbonfaser-verstärktem Plastik.<sup>[2]</sup> Die Leistungsfähigkeit dieser Materialien spiegelt sich

auch in den Verkaufszahlen und deren Absatzprognosen wieder (Abb. 1). Dabei wird erwartet, dass das Marktvolumen ausgehend von den Absatzzahlen von

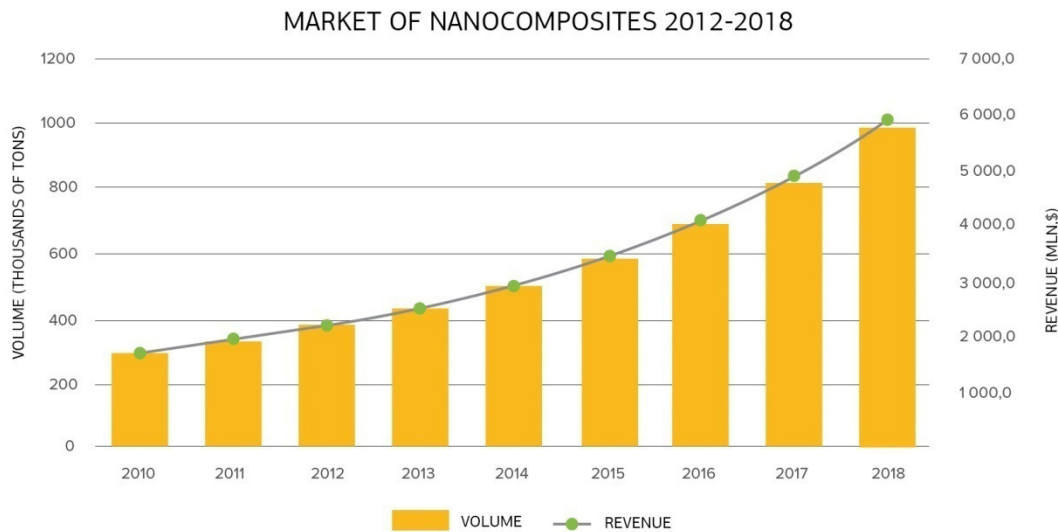


Abb. 1: Polymernanokompositproduktion und Verkaufszahlen sowie deren Prognose bis 2018<sup>[2]</sup>

2010 eine Zunahme um das dreieinhalb- bis fünffache bis 2018 erfahren wird.<sup>[2]</sup> Nicht nur in der Marktwirtschaft sondern auch in der Forschung bilden Nanokomposite ein interessantes Gebiet, was sich in stetig steigenden

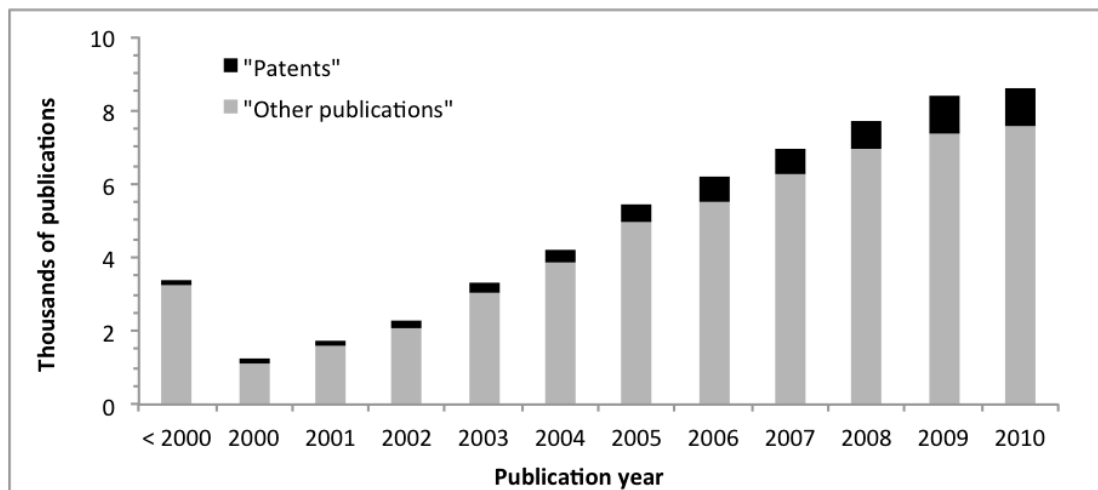


Abb. 2: Bibliographische Analyse mit dem Begriff „Nanocomposite“ in Scifinder Scholar<sup>[3]</sup>

Publikations- und Patentzahlen widerspiegelt (Abb. 2). Polymerschichtsilicatanokomposite rückten seit den ersten Studien der Toyota Research Group 1985<sup>[4-6]</sup> immer mehr in den Focus der Forschung, da sich bereits bei niedrigen Füllstoffgehalten (< 10 wt%) signifikante Verbesserungen in den mechanischen Kenndaten<sup>[7-9]</sup>, in den Flammsechzeigenschaften<sup>[10-12]</sup> und in den Barriereigenschaften<sup>[13-15]</sup> erzielen lassen.



## 3.2. Schichtsilicate

### 3.2.1. Aufbau und Eigenschaften von Schichtsilicaten

Schichtsilicate sind in einem Großteil der Erdkruste enthalten und besitzen einen relativ einfachen Bauplan. Als Grundbausteine dienen hierbei  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder und  $[\text{M}(\text{O}, \text{OH}/\text{F})]$ -Oktaeder (Abb. 3 links). Der Strukturaufbau, der bei allen Schichtsilicaten ähnlich ist, wird nun am Beispiel eines synthetischen Cäsiumhectorits betrachtet.<sup>[16]</sup> Hierbei werden die  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder über die gemeinsamen basalen Sauerstoffatome verknüpft und spannen so ein hexagonales Netzwerk auf (Abb. 3 Mitte oben), in welchem alle freien Sauerstoffatome der Tetraeder in eine Richtung weisen. Die Oktaedereinheiten hingegen bilden ein kantenverknüpftes Netzwerk aus (Abb. 3 Mitte unten). Zum Aufbau einer

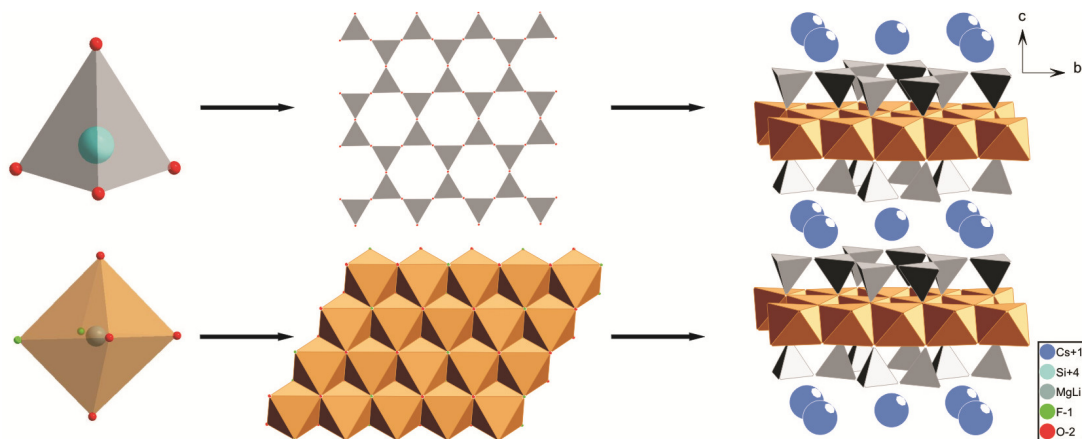


Abb. 3: Darstellung der Tetraeder- und Oktaedergrundbausteine (links), der Tetraeder- und Oktaederschicht (Mitte) und der Schichtstruktur (rechts) eines Cäsiumhectorits.

Schichtsilicatlamellen werden zwei Tetraederschichten und eine Oktaederschicht „sandwichartig“ kombiniert. Dabei kondensieren die Tetraederschichten über die freien Sauerstoffatome an die Oktaederschichten an. Diese Lamellen stapeln sich dann zu einzelnen Plättchen, auch Taktoiden genannt, zusammen. Besitzen die Lamellen, wie im Fall des Cäsiumhectorits, eine negative Überschussladung, so wird diese durch positive Kationen (hier  $\text{Cs}^+$ ) im Zwischenschichtraum kompensiert (Abb. 3 rechts). Aufgrund dieses „sandwichartigen“ Aufbaus werden diese Tonminerale auch als 2:1 Schichtsilicate bezeichnet, denen auch die in dieser Arbeit verwendeten Smectite<sup>a</sup> angehören. Die

<sup>a</sup> Eine Gruppe der 2:1 Schichtsilicate mit einer Schichtladung von 0.2 bis 0.6. Bekannte Vertreter dieser Gruppe sind Montmorillonit und Hectorit.

negative Überschußladung in den Schichtmaterialien entsteht dabei durch isomorphe Substitution<sup>b</sup> (bei einer vorgegebenen Ladung des Anionengerüsts von 22 negativen Ladungen pro Formeleinheit eines Smectits) und kann als Schichtladung definiert werden. Neben den 2:1 Schichtmaterialien existieren auch 1:1 Schichtverbindungen, wie z.B. Kaolinit, deren Lamellen aus je einer Tetraeder- und Oktaederschicht aufgebaut und untereinander durch schwache Wechselwirkungen, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, van-der-Waals-Kräfte und Wasserstoffbrückenbindungen, zusammengehalten werden.

Eine Besonderheit der 2:1 Schichtsilicate findet sich in der hohen intrakristallinen Reaktivität wieder, die durch Schichtladung und Art des Zwischenschichtkations beeinflusst werden.<sup>[17;18]</sup> Die bedeutendsten Reaktionen stellen dabei die Kationenaustauschfähigkeit<sup>[19]</sup>, die Änderung des Hydratationszustandes<sup>[20]</sup> und das Adsorptionsvermögen von organischen Verbindungen<sup>[21]</sup> dar.<sup>[22]</sup>

Natürliche Schichtsilicate besitzen diesbezüglich gegenüber synthetischen Schichtsilicaten einige Nachteile, da sie aufgrund ihrer Entstehung ein gewisses Maß an Inhomogenitäten aufzeigen. Neben mineralischen Akzessorien, wie z.B. Quarz und Eisenoxihydroxiden, welche sich nur schwer oder unter großem Aufwand entfernen lassen, besitzen natürliche Materialien auch sogenanntes strukturelles Eisen, welches eine Braunfärbung der Silicatplättchen verursacht und thermische Abbaureaktionen katalysieren kann. Desweiteren ist eine heterogene Ladungsverteilung zu beobachten, welche eine inhomogene intrakristalline Reaktivität zur Folge hat.<sup>[22]</sup> Außerdem weisen natürliche Schichtsilicate eine kleine Partikelgröße (maximaler Durchmesser bei Montmorillonit 300 nm) auf. Synthetische Schichtsilicate hingegen, die am Lehrstuhl Anorganische Chemie I der Universität Bayreuth hergestellt wurden, zeigen Partikel im Mikrometerbereich mit einer homogenen Ladungsverteilung<sup>[23-25]</sup> und besitzen nur geringe Anteile (ca. 5 %) an kristalliner und amorpher Nebenphase<sup>[24;25]</sup> bzw. sind komplett phasenrein<sup>[26]</sup>. Daraus resultiert eine homogene intrakristalline Reaktivität der Materialien, welche abhängig von der Schichtladung<sup>[20;27]</sup> und der Art des Zwischenschichtkations<sup>[28]</sup> ist. Durch

---

<sup>b</sup> Austausch höher valenterer Kationen durch nieder valentere in Tetraeder- und/oder Oktaederschicht.

gezielten Kationenaustausch können dann speziell funktionalisierte Schichtsilicate für High-End-Anwendungen generiert werden.<sup>[29;30]</sup>

### 3.2.2. Schichtsilicate als Nanofüllstoff

Für den Einsatz als Nanofüllstoff stellen der plättchenförmige Habitus der Schichtsilicate und deren Hydrophilie eine große Herausforderung dar. Damit Schichtsilicate ihr gesamtes Potenzial als funktionalisierte Nanofüllstoffe in Polymermatrizen entfalten können, müssen deshalb zentrale Faktoren des Füllstoffs optimiert werden. Zum einen bedarf es eines perfekten Grenzflächenmanagements der hydrophilen Schichtsilicatplättchen, damit eine Aggregation<sup>c</sup> während der Einarbeitung in die meist hydrophoben Polymermatrizen (kommerzielle Polymere wie Polystyrol, Polyethylen und Polypropylen) vermieden werden kann. Durch die Modifikation der Basalflächen mit einem optimal gewählten kationischen Organomodifikator kann hierbei die Grenzflächenenergie soweit angepasst werden, dass eine Kompatibilität und damit verbunden eine optimale Dispergierung des Nanofüllstoffs im Polymer erreicht werden kann. Zudem kann auch die Anbindung der Nanoplättchen, sei es über chemische Bindungen oder physikalische Wechselwirkungen, an die Polymermatrix verbessert werden, wodurch sich signifikante Verbesserungen in den mechanischen Eigenschaften erzielen lassen.<sup>[9;31]</sup> Zum anderen wird eine Optimierung bzw. Maximierung des Aspektverhältnisses angestrebt, welches vor allem für Barriere- und Flammchutzanwendungen von immanenter Bedeutung ist.<sup>[32;33]</sup> Durch den Einsatz synthetischer Schichtsilicate ist man hier in der Lage durch mechanische Scherung<sup>[28;34]</sup> bzw. durch osmotische Quellung<sup>[25;26]</sup> Plättchen mit Aspektverhältnissen von bis zu 20000 zu generieren. Diese Plättchen besitzen neben den enormen lateralen Ausdehnungen auch ausgezeichnete mechanische Eigenschaften, die für High-End-Anforderungen wie z.B. flexible Displays wichtig sind.<sup>[13;35;36]</sup> Außerdem werden große Anforderungen an die Verarbeitung gestellt. Neben Zeit- und Kosteneffizienz ist vor allem der Erhalt der Grenzfläche der funktionalisierten Schichtsilicatplättchen während der Kompositherstellung wichtig, da durch diese die Eigenschaften des Polymernanokomposits signifikant beeinflusst

---

<sup>c</sup> Irreversible Zusammenlagerung von Schichtsilicatnanoplättchen.

werden.<sup>[9;31]</sup> Deshalb sollte im Verarbeitungsprozess der funktionalisierten Schichtsilicate kein Trocknungsschritt integriert sein, da sich dadurch irreversible Bandstrukturen<sup>d</sup> ausbilden und somit die maximale Grenzfläche und folglich die Verbesserung der Nanokompositeigenschaften verringern.

### **3.3. Herstellung von Polymerschichtsilicatnanokompositen**

#### **3.3.1. Organophilierung von Schichtsilicaten**

Die Organophilierung<sup>e</sup> von Schichtsilicaten stellt eine zentrale Rolle in der Herstellung von Schichtsilicatnanokompositen dar. Aufgrund des meist unterschiedlichen Charakters von Matrix (kommerzielle Polymere meist hydrophob) und Füllstoff (hydrophile Schichtsilicate) ist es daher erforderlich die Grenzflächenenergien beider Komponenten aufeinander abzustimmen, um dadurch optimale Mischbarkeit zu erreichen. Durch die hohe intrakristalline Reaktivität der Schichtsilicate ergibt sich dabei eine einfache Option zur Modifikation einer der beiden Komponenten. Der Kationenaustausch der Basalflächen von anorganischen gegen organische Kationen verläuft aufgrund der höheren Selektivität der organischen Kationen schnell und robust. Die Austauschreaktion wird dabei nach einer Standardprozedur durchgeführt.<sup>[37]</sup>

Die Organophilierung der Schichtsilicate dient dabei nicht nur der Hydrophobisierung und somit der Kompatibilitätssteigerung sondern es kommen dieser auch hinsichtlich der verschiedenen Anwendungsoptionen (mechanische Verstärkung, Flammschutz und Barriereigenschaften) in Nanokompositen und der Nanokompositherstellung weitere Anforderungen zu. Vor allem bei Schmelzextrusionsprozessen ist es wichtig, dass der Modifikator eine Zersetzungstemperatur oberhalb der Verarbeitungstemperatur des jeweiligen Polymers besitzt, da sich dieser ansonsten während des Extrusionsprozesses zersetzen und folglich die Dispergiereigenschaften des Nanofüllstoffs negativ beeinflussen würde. Besonders wichtig wird dies im Hinblick auf den Einsatz von synthetischen Schichtsilicaten als Nanofüllstoff in Hochtemperaturpolymeren, deren Verarbeitungstemperaturen über 300 °C liegen.<sup>[38;39]</sup> Hier stoßen

---

<sup>d</sup> Entstehen beim Eintrocknen durch parallele Anordnung und Überlappung der Plättchen.

<sup>e</sup> Umwandlung von einem hydrophilen in einen hydrophoben Oberflächencharakter durch Adsorption organischer Kationen.

kommerziell verwendete Modifikatoren, wie Alkylamine, an ihre Grenzen, da sich diese bereits ab 200 °C einem Abbau via Hoffmanneliminierung unterziehen.<sup>[40]</sup> Je nach Anforderungsprofil an den Nanofüllstoff muss daher ein geeigneter Modifikator ausgewählt oder synthetisiert werden, um die maximale Verbesserung zu erreichen.

### 3.3.2. Einarbeitung von modifizierten Schichtsilicaten in Polymermatrizen

Die Dispergiergüte des Nanofüllstoffs in der Polymermatrix stellt die Kernherausforderung bei der Polymerschichtsilicatnanokompositherstellung dar. Die Einarbeitung kann dabei auf vielfältige Art und Weise durchgeführt werden.<sup>[41-44]</sup> Die drei bedeutendsten Ansätze werden nachfolgend kurz erläutert.

#### I. Schmelzextrusion

Bei der Schmelzextrusion wird wie der Name schon preisgibt eine Polymer-schmelze mittels eines Extruders mechanisch mit dem Füllstoff intensiv vermengt und anschließend abgekühlt oder via Spritzguß in Form gebracht. Man unterscheidet bei dieser Verarbeitungsmethode kontinuierliche und diskontinuierliche Extrudersysteme. Die Dispergiergüte des Füllstoffs in der Matrix ist dabei abhängig von verschiedenen Faktoren, wie der Polymermatrix selbst, den Füllstoffeigenschaften und den Prozessparametern (Verarbeitungstemperatur, Schneckendrehzahl, Viskosität, eingebrachten Scherkräften, etc.). Jedoch zeigt sich bereits bei der Verarbeitung von kommerziellen Organoclays und vor allem bei synthetischen organophilierten Schichtsilicaten, dass keine komplette Delaminierung<sup>f</sup> bzw. Desaggregation von Bandstrukturen bei getrockneten funktionalisierten Nanofüllstoffen erreicht werden und somit nicht das gesamte Potential ausgeschöpft werden kann.<sup>[9;12;45]</sup>

#### II. In situ Polymerisation

Die Toyota Research Group nutzte die in situ Polymerisation als erste Methode zur Herstellung eines Polymerschichtsilicatnanokomposits (Nylon-6 Nanokomposit aus  $\epsilon$ -Caprolactammonomeren).<sup>[6]</sup> Diese Verarbeitungsmethode liefert eine hohe Dispergiergüte der Schichtsilicatplättchen in der Polymermatrix.<sup>[4;46]</sup> Vor der Polymerisation wird das modifizierte Schichtsilicat zunächst im Mono-

<sup>f</sup> Vollständige Zerlegung eines Plättchenstapels in einzelne Plättchen.

mer bzw. in einer Monomerlösung dispergiert. Dabei quellen die Zwischenschichten der Organoclays an und Monomere interkalieren in den Zwischenschichtraum. Die Polymerisation, die durch Hitze, einen organischen Initiator oder durch einen via Kationenaustausch interkalierten Katalysator gestartet wird, läuft sowohl in den Schichten als auch außerhalb ab. Durch die wachsenden Ketten expandiert der Schichtabstand bis hin zur Exfolierung der Schichtstapel.<sup>[44]</sup>

### III. Lösemittelverfahren (Solution Blending)

Solution Blending ist ein Mehrstufenprozess. Zunächst wird das organophilisierte Schichtsilicat in dem gleichen Lösungsmittel dispergiert, in dem auch die Zielmatrix gelöst werden kann. Anschließend werden beide Komponenten gemischt und das Lösemittel abgezogen. Zur besseren Durchmischung und teilweisen Lösemittelverdampfung können dazu verschiedene Dispergierhilfen wie Silent Crusher und Dreiwalzwerk herangezogen werden. Auch diese Methode liefert eine hohe Dispergiertgüte des Nanofüllstoffs, welche sich in den Eigenschaften der Nanokomposite widerspiegelt.<sup>[31;33]</sup>

Im Hinblick auf großindustrielle Anwendbarkeit stoßen jedoch universitäre Verarbeitungsansätze, wie z.B. Solution Blending, an ihre Grenzen, da der Einsatz von Lösemitteln zum einen relativ kostenintensiv und zum anderen unter den Aspekten der Umweltfreundlichkeit und des Arbeitsschutzes nur schwer umsetzbar ist. Hinzu kommt, dass nicht alle Polymere in konventionellen Lösemitteln (z.B. THF, Acetonitril) löslich sind, so dass Schmelzextrusion die industrielle Verarbeitungsmethode der Wahl darstellt. Jedoch werden dabei die Komponenten bevorzugt in Pulver- und/oder Granulatform zudosiert. Da aber während des Verarbeitungsprozesses von funktionalisierten Schichtsilicaten mit hohen Aspektverhältnissen kein Trocknungsschritt enthalten sein sollte, da sich dadurch irreversible Bandstrukturen ausbilden würden<sup>[9]</sup>, wurde in Kapitel 5.2. eine alternative Verarbeitungsmethode entwickelt, die es erlaubt funktionalisierte Schichtsilicate unter Beibehalt der Grenzfläche im Extrusionsprozess in Pulverform zu dosieren.

### 3.4. Flammschutz von Polymerschichtsilicatnanokompositen

Jährlich sterben in Deutschland rund 600 Menschen bei ca. 200000 Bränden. Weitere 6000 werden schwer und etwa 60000 leicht verletzt. Die häufigsten Brandursachen liegen bei Kurzschlüssen und Überhitzungen in Elektrogeräten sowie bei offenen Feuern (Kerzen und Kamine) und dem Rauchen auf der Couch und im Bett.<sup>[47;48]</sup> Bei der Herstellung von Einrichtungsgegenständen wird meist auf synthetische Materialien zurückgegriffen, da diese hervorragende Eigenschaften bei geringem Gewicht besitzen (Polyurethanschaum im Polster einer Couch). Jedoch sind diese Materialien teilweise leicht entzündlich und in ihrer Natur brandfördernd und entsprechen somit nicht den Sicherheitsnormen. Damit diese trotzdem verwendet werden können, werden Nanokomposite hergestellt, die den Normen und Anforderungen entsprechen.

#### 3.4.1. Entstehung eines Feuers

Um die Wirkung von Flammschutzmitteln in Polymeren besser verstehen zu können, müssen zunächst die Grundlagen eines Feuers und die Entwicklung

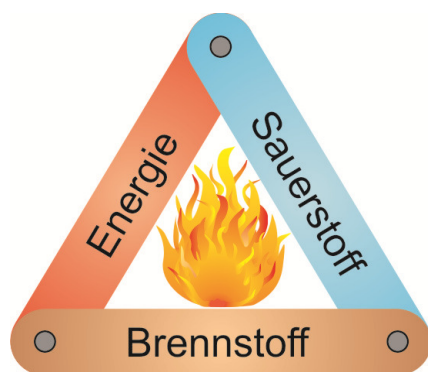


Abb. 4: Faktoren für die Entstehung eines Brandes vereint im Feuerdreieck.<sup>[49]</sup>

eines Brandes näher betrachtet und erklärt werden. Damit ein Feuer entstehen kann, müssen drei grundlegende Faktoren, Brennstoff, Sauerstoff und Energie erfüllt werden. Im sogenannten Feuerdreieck (Abb. 4) werden diese drei vereint.<sup>[49]</sup> Die Verbrennung eines Stoffes/Polymers stellt dabei einen Mehrstufenprozess dar und kann nur unter geeigneten Bedingungen (zündfähiges Gasgemisch und vorhandene Zündquelle) beginnen. Prinzipiell

lässt sich der Brandverlauf grob in drei Stufen, Entzündung, sich entwickelnder Brand und vollentwickelter Brand (Abb. 5), einteilen.<sup>[49;50]</sup> Vor der Entzündung eines jeden Brandes steht die Hitzeeinwirkung einer Zündquelle auf den Brennstoff, der sich daraufhin zersetzt und brennbare Gase an die Umgebung abgibt. Hat das Luft-Zersetzungsgas-Gemisch die richtige Zusammensetzung erreicht, entzündet sich der Brennstoff. Die Temperatur am Entzündungsort liegt dabei zwischen 300 °C und 400 °C. Während der Brandentwicklungsphase

erfolgt eine Wärmerückkopplung des Feuers zum Brennstoff, wodurch die Zersetzung vorangetrieben wird und immer mehr Zersetzungsgase in die Flammen eingespeist werden. Dadurch steigt die Temperatur (400 °C-600 °C) weiter an und es liegt eine Oberflächenenergiebelastung von 20-60 kW/m<sup>2</sup> vor. Durch die erhöhten Temperaturen und die vorliegende Wärmestrahlung beginnt nun die gesamte vorhandene Brandlast sich zu zersetzen, wodurch eine hohe Konzentration an brennbarem Gas entsteht. Erfolgt die Zündung dieses Gases, kommt es zum sogenannten Flashover, der meist explosionsartig erfolgt und zum voll entwickelten Brand überleitet. Die Temperaturen steigen dabei deutlich über 600 °C und die Oberflächenenergiebelastung ist größer als 50 kW/m<sup>2</sup>. Das Feuer besitzt nun seine maximale Kraft und brennt so lange bis der gesamte Brennstoff verbraucht ist.<sup>[49;50]</sup>

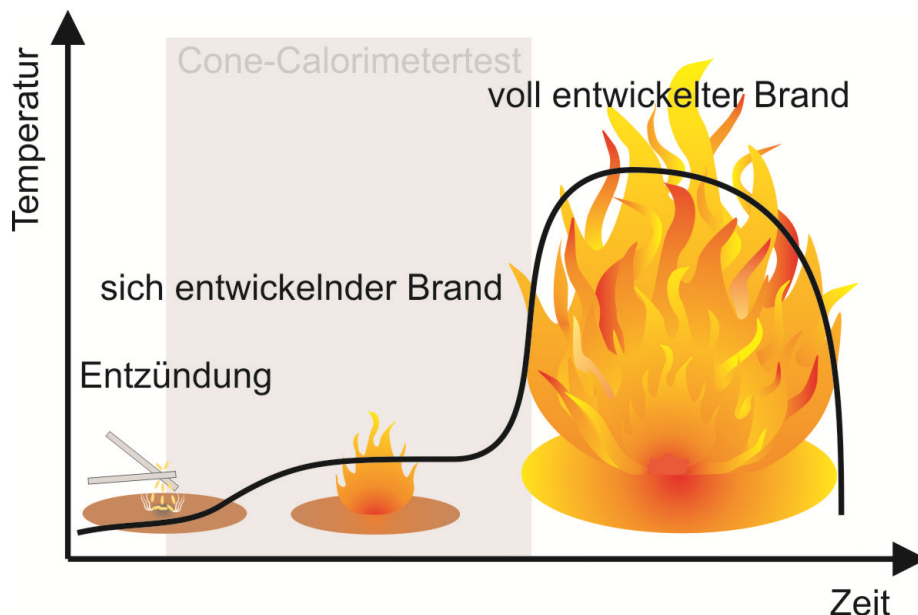


Abb. 5: Phasen eines Brandes<sup>[49;50]</sup>

### 3.4.2. Flammschutzmechanismus von Schichtsilicaten

Die Ansatzpunkte von Flammschutzmitteln in Polymernanokompositen liegen in der Entzündungsphase bzw. in der Brandentwicklungsphase. Sie greifen dabei während des Verbrennungsprozesses physikalisch oder chemisch in der Fest-, der Flüssig- oder der Gasphase ein. Chemische Wirkmechanismen laufen hauptsächlich in der Gasphase ab und unterbrechen die Radikalkettenreaktionen des Verbrennungsprozesses, indem energiereiche Wasserstoff- und Hydroxylradikale durch Halogen- und Phosphorradikale neutralisiert



werden.<sup>[51;52]</sup> Die physikalischen Mechanismen hingegen können in allen drei Phasen wirken, sei es durch Kühlen (endotherme Zersetzungsprozesse eines Flammenschutzmittels, ATH und MOH<sup>[53;54]</sup>) und/oder Verdünnen des Substrats im Zersetzungsbereich und der Gasphase oder durch die Ausbildung einer kohlenstoffhaltigen Schutzschicht in der festen Phase (Abb. 6), welche eine Wärmerückkopplung und den Gastransport vermindert. Hierbei werden hauptsächlich phosphor- und stickstoffhaltige Flammenschutzmittel sowie intumeszierende Systeme eingesetzt.<sup>[49;55-58]</sup>

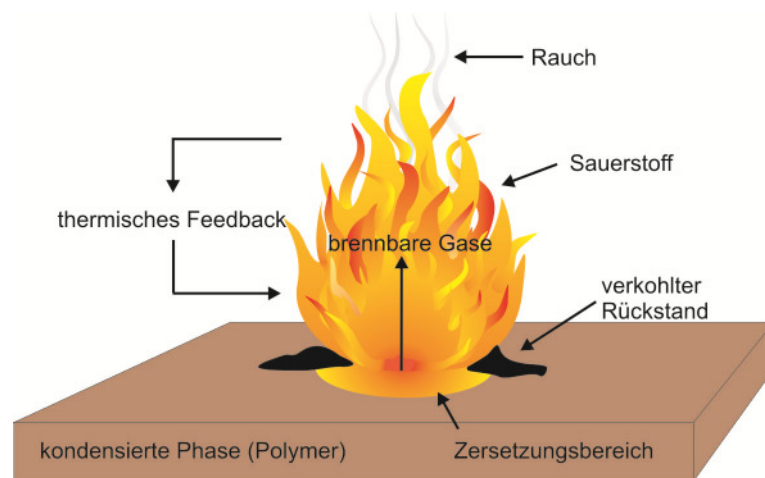


Abb. 6: Verbrennung eines Polymernanokomposits<sup>[49]</sup>

Schichtsilicate wirken ebenfalls in der kondensierten Phase des Verbrennungsprozesses. Während der Zersetzung des Polymers kommt es zu einer Konzentrationserhöhung der Plättchen an der Polymeroberfläche, wodurch sich eine keramische Schutzschicht an der Oberfläche ausbildet, welche die thermische Rückkopplung und den Stofftransport herabsetzt (Abb. 6). Gleichzeitig wird die sich bildende kohlenstoffhaltige Schutzschicht durch die Schichtsilicatplättchen mechanisch verstärkt.<sup>[59;60]</sup> Abhängig vom verwendeten Schichtsilicat lassen sich sogar intumeszierende Phänomene beobachten.<sup>[33]</sup>

### 3.4.3. Analysemethode für den Flammenschutz: Cone-Kalorimetrie

Um ein geeignetes Flammenschutzmittel für ein Nanokomposit zu finden, müssen daher im Vorfeld abhängig vom Wirkmechanismus des Flammenschutzmittels und den verschiedenen Brandphasen, welche unterschiedliche Auswirkungen auf ein Komposit besitzen (3.4.1), Abschätzungen für einen möglichen Einsatzbereich getroffen werden. Typische Problemstellungen die dazu in Betracht

gezogen werden, sind z.B. das Entzündungsverhalten, sprich bei welcher Temperatur und bei welchen Wärmeflüssen bzw. nach welcher Zeit erfolgt die Entflammung des Materials, wie schnell erfolgt die Brandausbreitung oder wie hoch ist die maximale Wärmefreisetzung. Zur Bestimmung dieser Parameter wurden verschiedene Testmethoden entwickelt, die sich in Methodik und Dimension unterscheiden. So wird z.B. bei TGA-Messungen im Milligrammmaßstab die Zersetzung eines Stoffes bestimmt, während bei der Simulation eines Zimmerbrandes ein Metermaßstab vorliegt. Zur Vereinfachung für Produkthersteller und für eine leichtere Vergleichbarkeit wurden mittlerweile viele dieser Testmethoden in USA und Europa genormt. Die bedeutendste Methode für den Labormaßstab stellt dabei der Cone-Kalorimetertest nach ISO 5660-1 und ASTM E 1354 dar. Dieser wird nachfolgend etwas genauer betrachtet. Die Vorteile dieser Methode, die auch als small scale Methode beschrieben wird, liegen dabei in der Probendimension ( $100 \times 100 \times 4 \text{ mm}^3$ ), die Untersuchungen ohne großen Zeit- und Kostenaufwand ermöglichen und einen Einblick in die Brandphasen (Abb. 5) erlauben.

Der Aufbau eines Cone-Kalorimeters ist schematisch in Abb. 7 dargestellt. Bei einem Verbrennungstest wird die Probe unter dem Heizelement (Cone-Heizung) auf einer Wägevorrichtung platziert und mit einer definierten Heizleistung von  $25\text{-}75 \text{ kW/m}^2$  für die gesamte Dauer des Experiments bestrahlt. Die Entzündung der entstehenden Pyrolysegase erfolgt durch einen Funkengeber, der zwischen Probe und Heizelement positioniert ist. Durch das Abzuggebläse werden die entstandenen Rauchgase unter einem konstanten Volumenstrom abgesaugt und teilweise nach vorangegangener Reinigung (Ruß und Wasser) der Rauchgasanalyse zugeführt. Während des gesamten Messverlaufs werden so diverse Kenndaten, wie z.B. Massenverlust, Sauerstoffgehalt im Rauchgas oder Rauchdichte aufgezeichnet. Daraus kann dann das Brandverhalten einer Probe ermittelt werden. Dabei erhält man direkte Erkenntnisse über den Brandverlauf und die Branddauer, sowie über den Entzündungszeitpunkt einer Probe.<sup>[50;61]</sup>

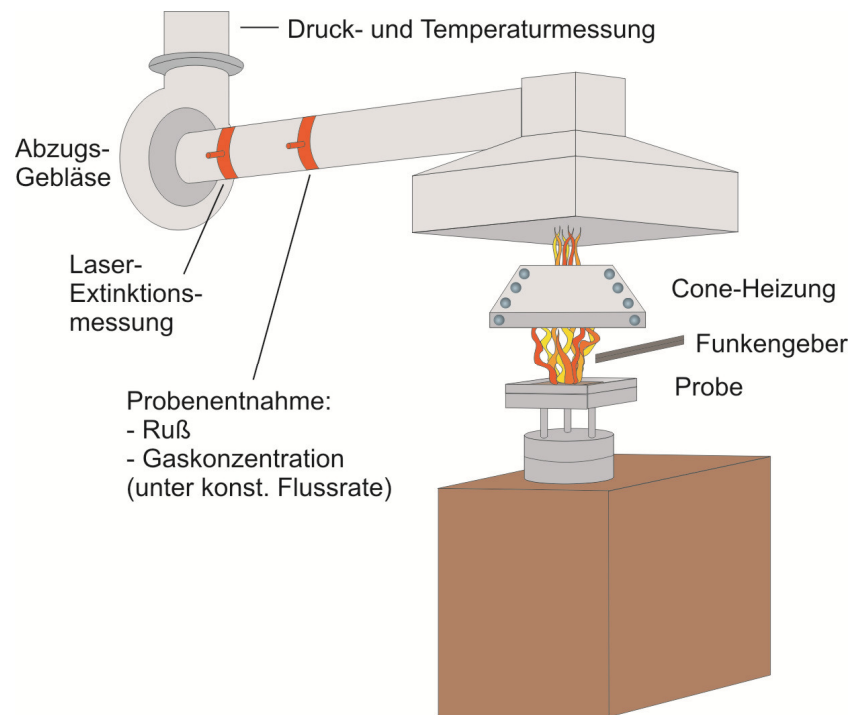


Abb. 7: Schematische Darstellung eines Cone-Kalorimeters<sup>[61]</sup>



## 4. Synopsis

### 4.1. Motivation

Ziel dieser Arbeit war es eine innovative Dispergiermethode für Nanofüllstoffe in HT-Polymeren zu erarbeiten sowie die Entwicklung funktionalisierter Organophilierungen von Schichtsilicaten voranzutreiben. Zur Quantifizierung der Konzepte wurden neben optischen auch physikalische, thermische und Flammenschutz-Kenndaten herangezogen.

Bei der Herstellung von Polymernanokompositen und speziell bei HT-Polymer-nanokompositen ist ein optimiertes Grenzflächenmanagement für hohe Dispergiertgüte unabdingbar. Daher werden hohe Anforderungen an die Modifikatoren gestellt. Neben der Organophilierung der Basalflächen sollte auch eine optimale Kompatibilität zur Matrix geschaffen werden, welche eine Dispergierung und die Anbindung des Nanofüllstoffs im Polymer und somit die Eigenschaften begünstigt.<sup>[9;31;62]</sup> Der Einsatz in HT-Polymeren erfordert außerdem eine hohe Temperaturbeständigkeit des Modifikators, da die Verarbeitungstemperaturen beim Schmelzextrudieren der HT-Polymere über 300 °C liegen.<sup>[38;39]</sup> Der Einsatz kommerzieller Alkylamine ist hierbei ungeeignet, da diese sich bereits ab 200 °C durch Hofmanneliminierung zersetzen und somit die Hydrophobisierung und damit die Kompatibilität verloren gehen würde.<sup>[40;63]</sup> Durch die Synthese maßgeschneiderter Modifikatoren kann so ein Rückschritt in der Dispergiertgüte und somit auch in den Polymereigenschaften verhindert werden.

Neben der Organophilierung ist auch die Kompositherstellung nicht trivial, da HT-Polymere nicht in handelsüblichen Lösemitteln (z.B. THF) bzw. unter leicht prozessierbaren Bedingungen (z.B. RT) löslich sind. Aus diesem Grund kann bei der Probenpräparation nicht auf die bevorzugte Solution Blending-Methode zurückgegriffen werden, die eine hohe Dispersionsgüte liefern würde.<sup>[12;31]</sup> Die Methode der Wahl zur Kompositherstellung stellt deshalb die Schmelzextrusion dar. Hierbei ist man im Hinblick auf ein Up-scaling für industrielle Anwendungen aber auch an einige Einschränkungen gebunden. Prinzipiell gibt es für Extruder auch Flüssigdosiersysteme, die zur Einbringung von Kompositsuspensionen geeignet sind. Jedoch ist hier der Einsatz von organischen Lösemitteln aus

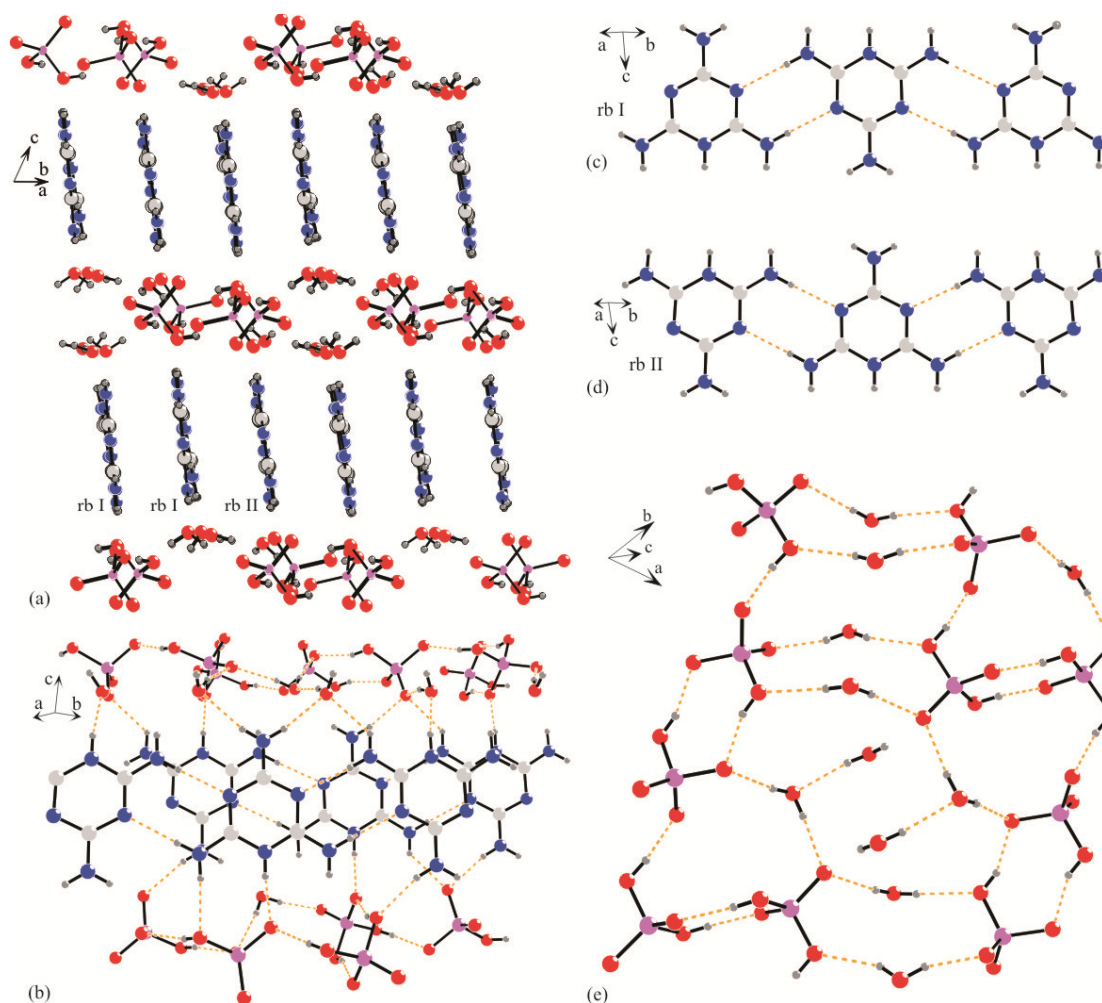
Arbeitsschutzgründen (z.B. Explosionsgefahr) nur sehr schwer bis gar nicht realisierbar (organophilisierte Schichtsilicate lassen sich aber meist nur in organischen Lösemitteln stabil dispergieren). Deshalb sollte die Dosierung des Kompositmaterials ausschließlich als Feststoff erfolgen, da dieser leicht zu handhaben und zu lagern ist. Aber auch hier treten Herausforderungen auf, vor allem bei der Verwendung schichtartiger Nanofüllstoffe und im Besonderen bei der Verwendung synthetischer Schichtsilicate mit großen Aspektverhältnissen, da diese beim Trocknen Bandstrukturen ausbilden, welche selbst durch den Schereintrag im Extruder nicht mehr komplett aufgebrochen werden können und somit die Nanokompositeigenschaften negativ beeinflussen.<sup>[9;33]</sup> Damit eine Nanokompositherstellung im Schmelzextruder vor allem mit synthetischen Schichtsilicaten erfolgen kann, bedarf es einer Methode bei der die Grenzfläche des Füllstoffs erhalten bleibt aber gleichzeitig den Kriterien der Schmelzextrusion entspricht. Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit eine neue Methode entwickelt, welche den Nanofüllstoff quasi ins Polymer transferiert.

Da Polymere sehr schlechte Flammeigenschaften besitzen, bildet der Flamm-schutz von Polymeren eine zentrale Kernaufgabe in der Nanokompositforschung, da viele Polymere nur dann Anwendung im Alltag finden, wenn sie diversen Normen entsprechen. Hier haben sich Schichtsilicate als eine interessante Füllstoffklasse gezeigt, da bereits niedrige Füllstoffgehalte (< 10 wt%) signifikante Verbesserungen bei der maximalen Wärmefreisetzungsrate (peak of heat release rate) liefern.<sup>[64;65]</sup> Im Vergleich zu herkömmlichen Flamm-schutzmitteln (z.B. ATH, Füllstoffgehalt > 25 wt%) können Schichtsilicate eine kostengünstigere Alternative darstellen, die zusätzlich durch niedrigere Füllstoffgehalte die Polymereigenschaften (v.a. mechanische Kenn-daten) geringer beeinflussen. Vor allem synthetische Schichtsilicate zeigen hier aufgrund ihrer Eigenschaften großes Potential.<sup>[12;33]</sup> Jedoch wird meist eine starke Reduktion und nicht wie gewünscht eine Erhöhung der Entzündungszeit (time of ignition) im Vergleich zur reinen Polymermatrix beobachtet. Diese kann auf die Zersetzung der meist oligomeren Modifikatoren zurückgeführt werden, welche bereits bei niedrigen Temperaturen (ca. 200 °C) einsetzt und so frühzeitig brennbare Pyrolysegase liefert.<sup>[40]</sup> Ansätze von Costache et al.<sup>[66]</sup> und

Zhu et al.<sup>[67]</sup> diese Problematik durch einen Einsatz temperaturstabiler Modifikatoren zu lösen, zeigten nicht den gewünschten Effekt. Durch den Einsatz hochtemperaturstabiler und funktionalisierter Modifikatoren sollte man daher in der Lage sein neben der Reduktion in der peak of heat release rate auch signifikante Erhöhungen in der time of ignition zu realisieren.

## 4.2. Tris(2,4,6-triamino-1,3,5-triazin-1-ium) Dihydrogenphosphat Monohydrogenphosphat Tetrahydrat

Im Hinblick auf hochtemperaturstabile Modifikatoren wurde Melaminorthophosphat nach der Syntheseanleitung von de Ridder hergestellt.<sup>[68]</sup> Dazu wurde Melamin in destilliertem Wasser bei 75 ° C gelöst und die stöchiometrische



**Abb. 8: Packungsmuster des Melaminorthophosphatkristalls. (a) Schichtanordnung der Melaminium- und Phosphatschichten parallel zur a-b-Ebene. (b) Wasserstoffbrückenbindungsmuster entlang der a-b-Ebene. (c) Wasserstoffbrückenbindungsmuster vom Melaminiumband I bestehend aus Melaminiumring I und III. (d) Wasserstoffbrückenbindungsmuster vom Melaminiumband II bestehend aus Melaminiumring II. (e) Wasserstoffbrückenbindungsmuster der Phosphatschicht entlang der c-Achse.**

Menge Phosphorsäure unter Rühren zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 2 Stunden unter Rühren bei 75 °C gehalten und danach langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Dabei kristallisierte die wasserfreie



Form des Melaminiumorthophosphats aus. Diese wurde abfiltriert und getrocknet. Bei der Rekristallisation des Produkts wurde eine neue Hydratform erhalten. Die Kristallstruktur eines phasenreinen Kristalls mit der Zusammensetzung  $M_3P_2 \cdot 4H_2O$  konnte mit Hilfe der Röntgenkristallstrukturanalyse bestimmt werden (Abb. 8). Diese Hydratform besitzt einen ähnlichen Aufbau wie die bereits bekannten Hydratformen von Li ( $M_2P \cdot 3H_2O$ )<sup>[69]</sup>, Brodski ( $M_4P_3 \cdot 3H_2O$ )<sup>[70]</sup> und Janczak ( $M_6P_5 \cdot 4H_2O$ )<sup>[71]</sup> und unterscheidet sich von diesen nur in ihrer Zusammensetzung. Die Struktur besteht aus positiv geladenen Melaminium- und negativ geladenen Phosphatschichten, welche untereinander und in sich selbst über Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert werden (Abb. 8 b-e). Die Melaminiumschichten wiederum setzen sich aus einzelnen Bändern zusammen, wobei die Bänder selbst durch drei Melaminiumringe aufgebaut werden. Dabei bilden die Ringe I und III Bänder (rb I), die über ein Inversionszentrum miteinander verbunden sind (Abb. 8 a, c). Die Anordnung der Ringe I und III in den Bändern erfolgt dabei alternierend, wobei der protonierte Stickstoff der benachbarten Ringe abwechselnd nach oben und unten zeigt (Abb. 8 c). Ring II bildet ebenfalls Bänder (rb II) und zeigt dieselbe Anordnung wie rb I (Abb. 8 d). Die Phosphatschichten werden von zick-zack-förmigen

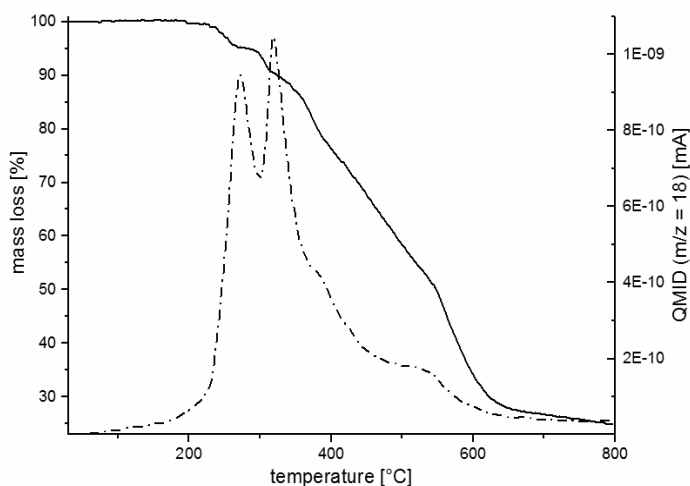


Abb. 9: TGA-Messung von  $M_3P_2 \cdot 4H_2O$  (durchgezogene Linie) und der QMID von Wasser (gestrichelte Linie).

Phosphatketten aufgespannt und durch Wasserstoffbrückenbindungen, die durch Wassermoleküle vermittelt werden, fixiert. Die Ketten selbst setzen sich aus Dihydrogenphosphatdimeren und Hydrogenphosphatdimeren zusammen

und werden ebenfalls über Wasserstoffbrückenbindungen verbunden, ebenso wie die Dimere selbst (Abb. 8 e). Die Temperaturstabilität des synthetisierten Modifikators wurde mittels TGA-Messung (Abb. 9) überprüft. Dabei trat bis 350 °C ein zweistufiger Massenverlust (10,5 %) auf, der mittels zugeschalteter Massenspektroskopie eindeutig als Wasser identifiziert werden konnte und dem Verlust des Hydratwassers (theoretischer Wert 11,1 %) entspricht.

#### 4.3. Trägerschmelze, eine innovative Lösemittel/Feststoff unterstützte Methode zur Schmelzcompounding für eine hohe Dispersionsqualität in Polymernanokompositen

Bei der Herstellung von Polymernanokompositen stellt die Dispersionsqualität des Nanofüllstoffs einen Kernpunkt für die späteren Eigenschaften des Komposits dar. Da aber nicht alle Polymere (teilweise chemisch inert) mittels Solution Blending (diese Methode liefert eine hohe Dispersionsgüte des Nanofüllstoffs im Polymer) verarbeitet werden können, bedarf es deshalb einer Alternative. Durch die innovative Methode der Trägerschmelze, die hier entwickelt wurde, ist man in der Lage, vergleichbare Dispersionsgüten für plättchenförmige Nanofüllstoffe wie beim Solution Blending zu generieren. Die Methode an sich ist ein mehrstufiger Prozess, der schematisch in Abb. 10 dargestellt ist und nachfolgend kurz erklärt wird. Zunächst wurde wie bei jeder Schichtsilicatananokompositherstellung das hydrophile Schichtsilicat in Wasser

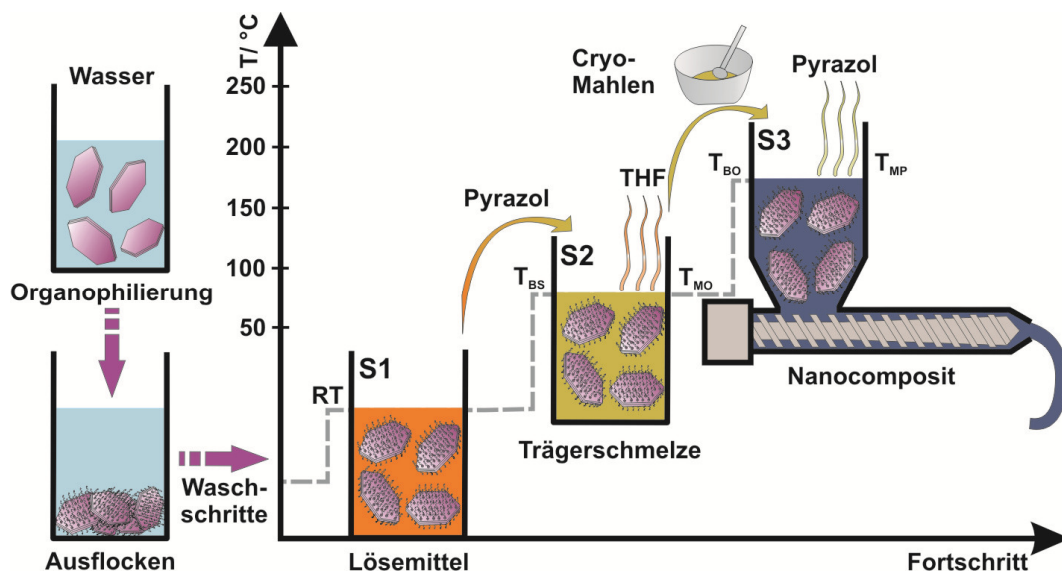


Abb. 10: Schematischer Darstellung der Trägerschmelze-Methode.

dispergiert und anschließend mittels Modifikator organophilisiert. Dabei flockte das Schichtsilicat aus und konnte abfiltriert und mehrmals mit dem Lösemittel der späteren Dispersion (hier THF) gewaschen werden, um den überschüssigen Modifikator und Wasserreste zu entfernen. Danach wurde das modifizierte Schichtsilicat in dem Lösemittel stabil redispergiert (Abb. 10 S1) und mit einer Lösung der Transfermatrix (ebenfalls im Lösemittel gelöst) vermischt. Mit Hilfe einer Destillationsbrücke wurde das Lösungsmittel

abgedampft und die erhaltene Schmelze anschließend rasch abgekühlt, wodurch man gut separierte Schichtsilicatplättchen in der Transfermatrix erhielt (Abb. 10 S2). Dieser Batch wurde zur einfacheren Dosierung cryo-vermahlen. Zum Schluss erfolgte die Eincompoundierung in die Zielmatrix, wobei die Transfermatrix abdampfte und ein Nanokomposit mit sehr gut dispergierten Nanoplättchen erhalten wurde (Abb. 10 S3). Durch die stufenweise Anordnung im Schema wird dabei das Anforderungsprofil der Transfermatrix klar definiert. Hierbei muss ein Überlapp der jeweiligen Schmelz- und Siedetemperaturen vorliegen, damit das Abdampfen des Lösemittels bzw. die Entfernung der Transfermatrix problemlos gelingt. Dies war im verwendeten Modellsystem THF, Pyrazol und Polystyrol gewährleistet.

Um zu zeigen, dass diese Methode auch für plättchenförmige Nanofüllstoffe mit hohen Aspektverhältnissen geeignet ist, wurden zwei verschiedene Schichtsilicate verwendet. Zum einen ein natürlicher MMT ( $\alpha_{\max} = 300$ ) und zum anderen ein synthetischer Lithiumhectorit, der spontan in Wasser delaminiert ( $\alpha_{\max} = 10000$ ). Für die Organophilierung wurde hier ein kommerzielles Alkylamin (Arquad<sup>®</sup> 2HT-75) verwendet, welches eine gute Kompatibilität zur Matrix lieferte. Durch die Wahl des Polystyrols als Zielmatrix war man in der Lage die Trägerschmelze-Methode nicht nur mit der Schmelzcompoundierung, sondern auch der „High-End“-Methode Solution Blending zu vergleichen und aufgrund der Löslichkeit des Polymers dabei sämtliche Schritte zu überwachen.

Um die Aggregation der Nanofüllstoffe während der Verarbeitung zu kontrollieren, wurden die Partikelgrößenverteilungen beider Nanofüllstoffe nach jedem Arbeitsschritt gemessen. Der organophilisierte MMT (O-MMT) zeigte dabei bis auf die Schmelzextrusionsproben dieselben Verteilungen wie die O-MMT-Suspension in THF. Beim organophilisierten Hectorit (O-Hec) hingegen wurde neben der erwarteten Partikelgrößenzunahme bei der Schmelzextrusion auch bei einem Zwischenschritt der Trägerschmelze-Methode (Abb. 10 S2) eine Größenzunahme der Plättchen beobachtet, welche aber im Verlauf des Prozesses wieder aufgehoben und auf lockere Agglomerate<sup>g</sup> zurückgeführt wurde.

---

<sup>g</sup> Reversible Zusammenlagerung von Schichtsilicatnanoplättchen.

Zur weiteren Evaluierung der Methode wurden auch mikroskopische Untersuchungen (Lichtmikroskopie- und TEM-Aufnahmen, Abb. 11) durchgeführt. Sowohl die O-MMT- als auch die O-Hec-Nanokomposite zeigten dabei beim Solution Blending und der Trägerschmelze-Methode keine nennenswerte Aggregation und lieferten eine homogene Verteilung der organophilierten Schichtsilicate. Als weitere unabhängige Methode zur Bestimmung der Dispersionsqualität wurden Gasbarrieremessung durchgeführt. Diese bekräftigten die durch die TEM-Aufnahmen gewonnen Erkenntnisse und lieferten ähnliche Reduktionen der Geaspermeabilität für Solution Blending und die Trägerschmelze-Methode, sowohl für O-MMT (26% / 24%) als auch für O-Hec (58% / 60%).

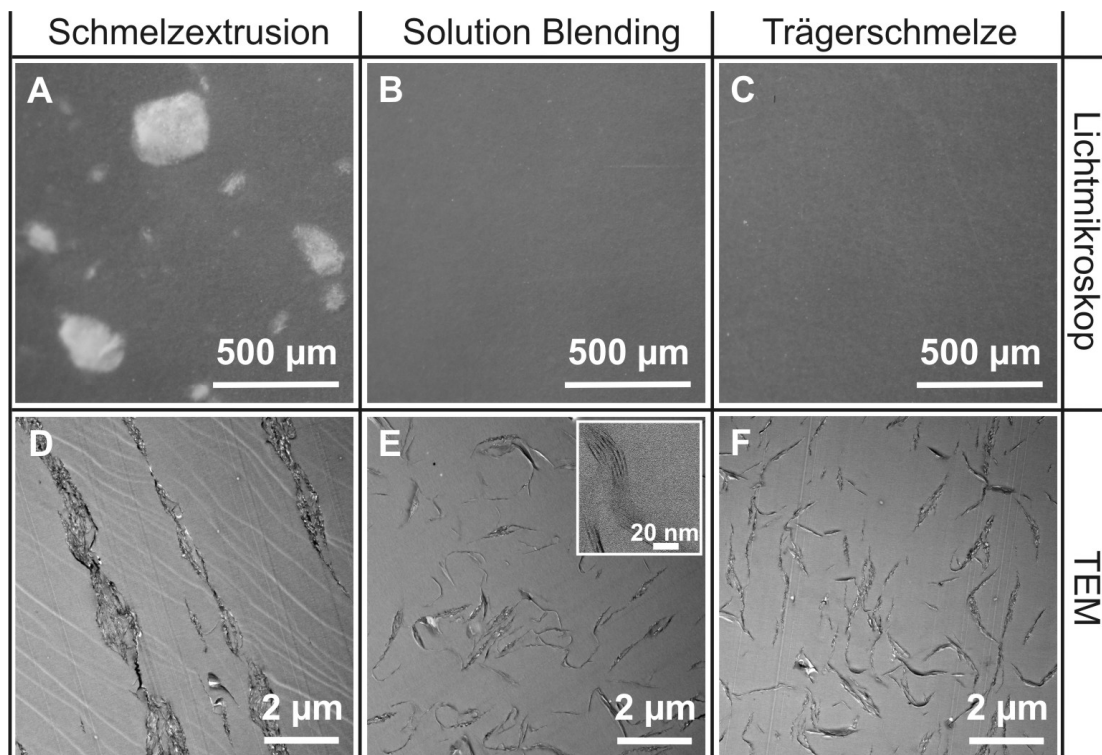


Abb. 11: Lichtmikroskopiebilder in vierfacher Vergrößerung (A-C) und TEM-Aufnahmen (D-F) von O-Hec-Nanokompositen hergestellt durch Schmelzextrusion (A, D), Solution Blending (B, E) und Trägerschmelze-Methode (C, F).



#### **4.4. Erhöhung der Entzündungszeit für Polystyrol-Schichtsilicat-Nanokomposite gefüllt mit $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -modifizierten Schichtsilicaten**

Schichtsilicate bilden eine interessante Alternative zu herkömmlichen Flamm- schutzmitteln, da sie bereits bei niedrigen Füllstoffgehalten ( $< 10 \text{ wt\%}$ ) eine große Reduktion der maximalen Wärmefreisetzungsrate bedingen.<sup>[64;72]</sup> Mit dieser einhergehend tritt jedoch meist eine verkürzte Entzündungszeit der Nanokomposite auf, welche als kontraproduktiv gilt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde deshalb durch den Einsatz eines funktionalisierten Modifikators versucht Einfluss auf die Entzündungszeit zu nehmen und diese zu höheren Werten zu verschieben.

Dazu wurden zunächst wässrige Hectoritsuspensionen (phasenreiner Natriumhectorit, der in Wasser durch osmotische Quellung delaminiert) mit den jeweiligen kationischen Modifikatoren, C18 (Referenz) und bpy (funktio- nalisierter Eisenmodifikator) organophilisiert und in THF, welches Polystyrol löst, phasentransferiert. Zur Herstellung der Polymernanokomposite wurde die Methode des Solution Blendings herangezogen, um eine optimale Disper- gierung in der Matrix zu gewährleisten und das maximale Potential des Nanofüllstoffs ausschöpfen zu können. Um die Dispersionsqualität weiter voranzutreiben, wurden die Polymer-Schichtsilicat-Lösungen zusätzlich mit Hilfe eines Dreiwalzwerks homogenisiert. Anschließend wurden die Kompositmassen getrocknet, vermahlen und zu den Probenkörpern für die Cone-Kalorimetrie und für Gasbarrieremessungen in der Schmelze verpresst.

Zur Bestimmung der Dispersionsqualität des Nanofüllstoffs im Nanokomposit wurden drei unabhängige Methoden herangezogen. TEM-Aufnahmen zeigten dabei eine homogene Verteilung der beiden Nanofüllstoffe ohne nennenswerten Agglomeratanteil in der Polymermatrix (Abb. 12). In den hochaufgelösten TEM- Aufnahmen wurden bei beiden Proben Plättchen gefunden, die aus zwei bis acht Schichtsilicatlamellen bestanden und auf ein Restacking des Schicht- silicats bei der Organophilierung schließen lassen. Außerdem konnte eine Wellung der Plättchen beobachtet werden, welche zusätzlich zum Restacking zu einer Reduktion des effektiven Aspektverhältnisses beitrug.

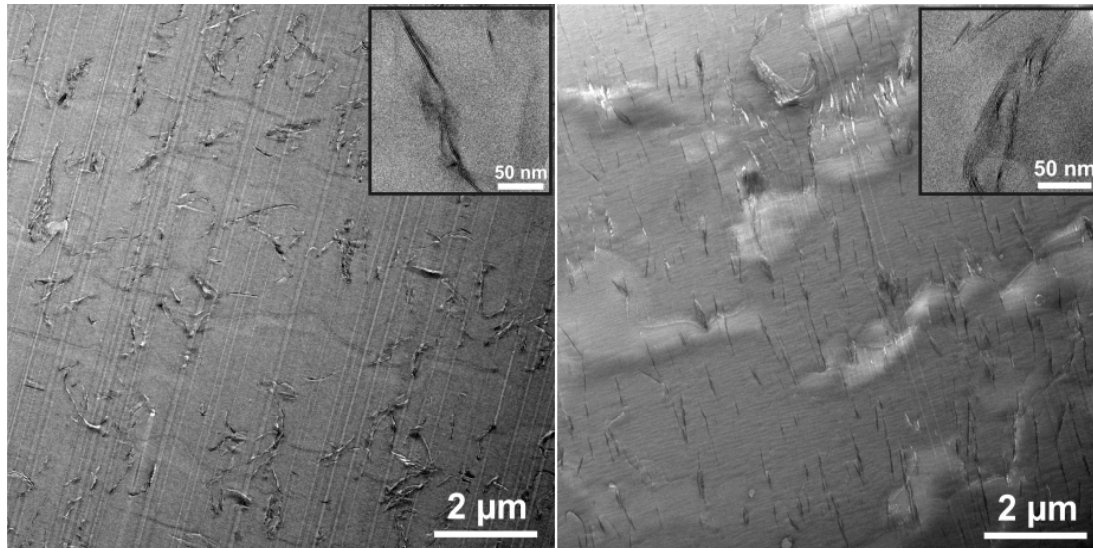


Abb. 12: TEM-Aufnahmen bei niedriger und hoher Auflösung (Inset) vom PS-bpy-Hec Nanokomposit (links) und vom PS-C18-Hec Nanokomposit (rechts)

Durch Schärfe- und Trübungsmessungen (Abb 13 A) konnten über die optischen Eigenschaften der Nanokomposite weitere Informationen über die Dispersionsgüte gesammelt werden. Bei Vorhanden sein größerer Aggregate

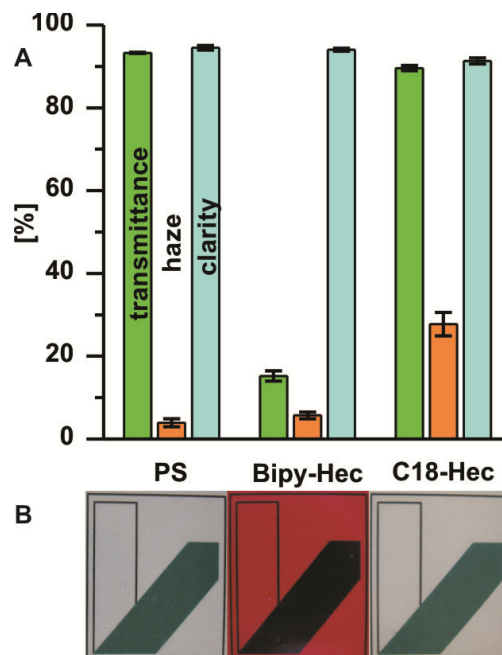


Abb. 13: Optische Eigenschaften von PS, von PS-bpy-Hec Nanokomposit und von PS-C18-Hec Nanokomposit verglichen an A) Transmission, Trübung und Klarheit. B) Photographien von den jeweiligen schmelzgepressten Filmen.

würde dabei diffuse Streuung auftreten, die die optischen Eigenschaften negativ beeinflusst. Im Vergleich zur reinen Polymermatrix zeigten beide



Komposite eine ähnliche Klarheit, wobei deutliche Unterschiede für die Transmission des PS-bpy-Hec Nanokomposits (starke Absorption durch den Modifikator) und die Trübung des PS-C18-Hec Nanokomposits detektiert wurden. Die erhöhte Trübung konnte dabei nicht auf die Oberflächenrauigkeit zurückgeführt werden, da alle Messproben gleich präpariert wurden, sondern wurde dem Füllstoff zugeschrieben, wobei dadurch aber kein Rückschlüsse auf Aggregate getroffen werden konnten, da die homogene Verteilung in diversen TEM-Aufnahmen und die hohe Transmission dagegen sprachen. Außerdem zeigten die Photographien in Abb. 13 B keine Unregelmäßigkeiten, so dass von sehr guten Dispergierungen ausgegangen werden kann. Unterstützt wird dies durch die Gaspermeationsmessungen, die für diesen Füllstoffgehalt (3 wt%) und die vorliegenden Aspektverhältnisse ( $\alpha \approx 2000$ ) die erwarteten Reduktionen von 25% (bpy-Hec) bzw. 31% (C18-Hec) in der Permeabilität lieferten.

Zum Testen der Flamschutzigenschaften wurden Cone-Kalorimetermessungen durchgeführt (Abb. 14). Dabei zeigte sich zum ersten Mal für den Füllstoffgehalt von 3 wt% in Polystyrolnanokompositen eine Erhöhung der Entzündungszeit. Die PS-bpy-Hec Nanokomposite lieferten neben einer starken Reduktion der PHRR (50%) auch einen späteren Entzündungszeitpunkt im Vergleich zum reinen PS um acht Sekunden und zum PS-C18-Hec Nanokomposit um 18 Sekunden. Da die Dispergierung bei beiden Nanokompositen vergleichbar war ist hier die Ursache im Modifikator zu suchen und zu finden. Während der Abbau des C18 Modifikators adsorbiert am Hectorit bereits bei 335 °C beginnt, zeigt der bpy-Hec einen Zersetzungsbeginn bei 422 °C, so dass die Entstehung brennbarer Pyrolyseprodukte erst später einsetzt. Weiterhin ist Eisen (II) im Bipy enthalten, das im Abbauprozess als Radikalfänger eingreifen kann und somit den Abbauprozess zusätzlich verlangsamt. Das Konzept der hochtemperaturstabilen funktionalen Modifikation erscheint im Bezug auf die Erhöhung der Entzündungszeit gut zu greifen, erfordert aber weitere Untersuchungen, um dies zu fundieren.

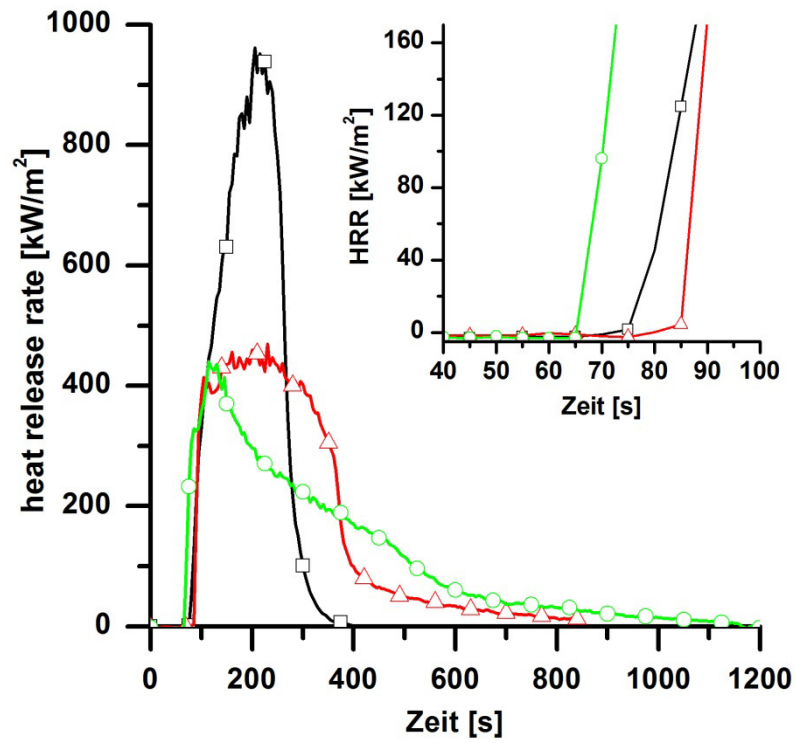


Abb. 14: Cone-Kalorimetermessung von PS ( $\square$ ), vom PS-bpy-Hec Nanokomposit ( $\Delta$ ) und vom PS-C18-Hec Nanokomposit (o).

## 5. Ergebnisse

### 5.1. Tris(2,4,6-triamino-1,3,5-triazin-1-ium) Dihydrogenphosphat Monohydrogenphosphat Tetrahydrat

#### *Tris(2,4,6-triamino-1,3,5-triazin-1-ium) Dihydrogenphosphat Monohydrogenphosphat Tetrahydrat*

Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, **2014**, 640, 2871-2875

Josef Hausner,<sup>[a]</sup> Christian Butterhof,<sup>[a]</sup> Thomas Martin,<sup>[a]</sup> Wolfgang Milius,<sup>[a]</sup>  
Josef Breu<sup>[a]\*</sup>

<sup>[a]</sup>Department of Inorganic Chemistry, University of Bayreuth, 95440 Bayreuth,  
Germany

\*Corresponding Author: josef.breu@uni-bayreuth.de

Darstellung des Eigenanteils:

Das Konzept der Publikation wurde von Prof. Josef Breu und mir erarbeitet. Das Melaminorthophosphat und die Einkristalle wurden von mir synthetisiert. Die Einkristallmessungen und deren Auswertung habe ich mit der Unterstützung von Dr. Christian Butterhof und Dr. Wolfgang Milius durchgeführt. Bei der Rietfeldverfeinerung wurde ich von Thomas Martin unterstützt.

Die Publikation wurde von Prof. Josef Breu und mir verfasst.

Mein Eigenanteil beläuft sich auf ca. 70 %.



# Tris(2,4,6-triamino-1,3,5-triazin-1-ium) dihydrogenphosphate monohydrogenphosphate tetrahydrate

Josef Hausner,<sup>[a]</sup> Christian Butterhof,<sup>[a]</sup> Thomas Martin,<sup>[a]</sup> Wolfgang Milius,<sup>[a]</sup> and Josef Breu<sup>\*[a]</sup>

*Dedicated to Prof. Dr. M. Jansen on the occasion of his 70<sup>th</sup> birthday.*

<sup>[a]</sup>Department of Inorganic Chemistry I, University of Bayreuth, Universitätsstr.  
30, 95440 Bayreuth

\*Corresponding Author: josef.breu@uni-bayreuth.de

**Keywords:** melaminium orthophosphate; crystal structure; flame retardant

## Abstract

When “recrystallizing” the commercial flame retardant melaminium orthophosphate, surprisingly a hydrate with a diverging stoichiometry of melaminium (M) and phosphate (P) was obtained ( $M_3P_2 \cdot 4H_2O$ ). The structure of  $M_3P_2 \cdot 4H_2O$  was solved by single crystal X-ray diffraction analysis. The arrangement of positive melaminium and negative phosphate layers found in the crystal structure, allows for both electrostatic attraction and hydrogen bonding networks. The melaminium layers are comprised of hydrogen-bonded ribbons of melaminium which in turn are then connected via  $\pi$ - $\pi$ -interactions into layers. The negatively charged phosphate layers are comprised of hydrogen bonded dihydrogenphosphate dimers and hydrogenphosphate dimers which then in turn are interconnected via direct and water-mediated hydrogen bonding into layers.

## Introduction

Assuring sufficient flame retardancy remains a major challenge in polymer science. On a quantitative base the market is dominated by aluminum trihydroxide<sup>[1]</sup> (ATH) and halogenated flame retardants<sup>[2]</sup>. Halogenated flame retardants are, however, threatened to be banned due to environmental concerns,<sup>[3;4]</sup> in particular their toxic combustion products, like halogenated

dioxins and furans.<sup>[5;6]</sup> Among the more environmentally friendly, halogen free additives, clay minerals,<sup>[7;8]</sup> organophosphor,<sup>[9]</sup> or nitrogen based<sup>[10]</sup> compounds are most promising. In particular, melaminium (poly-)phosphates (e.g. Melapur<sup>®</sup> family of compounds made by BASF SE) are able to serve all potential mechanism of flame retardancy (intumescence, char formation, flame poisoning, cooling, and oxygen dilution) concomitantly. Interestingly, the stoichiometry and the degree of hydration observed for crystalline compounds of melaminium orthophosphates seems to be largely independent from the stoichiometry applied in solution but rather is controlled by the conditions of the crystallization. Aside from the commercial non-hydrate (MP·0H<sub>2</sub>O) of 1:1 stoichiometry, three hydrated compounds of melamine orthophosphate with diverging stoichiometry are hitherto known (Table 1): Bis (2,4,6-triamino-1,3,5-tiazin-1-ium) hydrogenphosphate trihydrate (M<sub>2</sub>P·3H<sub>2</sub>O),<sup>[11]</sup> tetrakis (melaminium) bis (dihydrogenphosphate) monohydrogen phosphate trihydrate (M<sub>4</sub>P<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O)<sup>[12]</sup> and hexakis (melaminium) tetrakis (dihydrogenphosphate) monohydrogenphosphate tetrahydrate (M<sub>6</sub>P<sub>5</sub>·4H<sub>2</sub>O).<sup>[13]</sup>

Surprisingly, when trying to “recrystallize” MP·0H<sub>2</sub>O we obtained yet another hydrate with a stoichiometry of M<sub>3</sub>P<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O. The structure of M<sub>3</sub>P<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O was solved by single crystal X-ray diffraction analysis.

## Results and Discussion

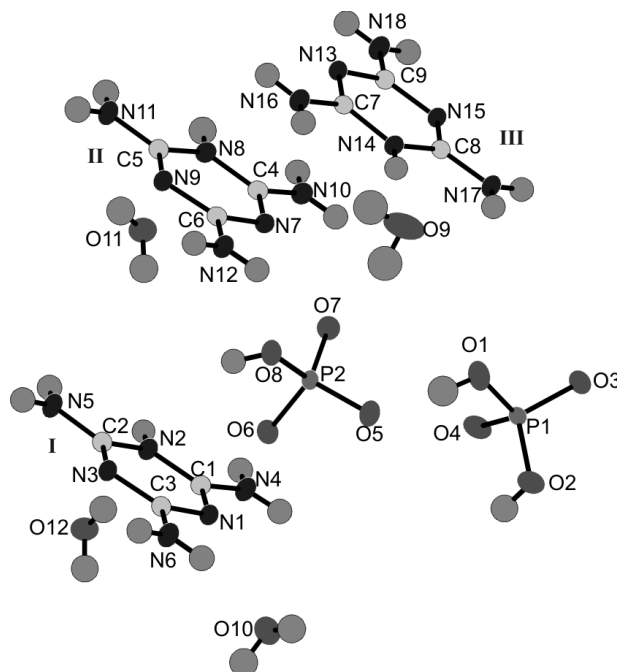
The acid constant of melamine (pK<sub>a</sub> ≈ 5)<sup>[14]</sup> is very close to the first equivalence point of the dissociation of phosphoric acid. Slight deviations from the exact 1:1 stoichiometry of melamine and phosphoric acid when preparing melaminium phosphates therefore are likely to change the equilibrium between dihydrogenphosphate and hydrogenphosphate and consequently the M:P-ratio. When preparing melaminium dihydrogenphosphate (MP·0H<sub>2</sub>O) according to de Ridder et al.<sup>[15]</sup> typically the solution pH is slightly lower than the first equilibrium point (pH ≈ 4) with H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> being the predominant species. When recrystallizing this solid a slightly higher pH of 4.8 is obtained shifting the equilibrium towards HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and consequently a salt with a different stoichiometry (M<sub>3</sub>P<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O) and 1:1-ratio of H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> and HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> is obtained.

**Table 1:** Listing of melaminium phosphate structures (hydrated and non-hydrated).

	HUGQAC	MOJDIZ	XORAYE	YADNAT
formula moiety	2(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> N <sub>6</sub> <sup>+</sup> ) HO <sub>4</sub> P <sup>-</sup> 3(H <sub>2</sub> O)	4(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> N <sub>6</sub> <sup>+</sup> ) 2(H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P <sup>-</sup> ), HO <sub>4</sub> P <sup>2-</sup> 3(H <sub>2</sub> O)	6(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> N <sub>6</sub> <sup>+</sup> ) 4(H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P <sup>-</sup> ), HO <sub>4</sub> P <sup>2-</sup> 4(H <sub>2</sub> O)	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> N <sub>6</sub> <sup>+</sup> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P <sup>-</sup>
space group	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1$	$P\bar{1}$
a	6.767(4)	8.9867(1)	11.341(2)	9.3639 (1)
b	10.548(7)	20.8097(3)	20.965(4)	10.2418 (1)
c	12.497(8)	8.9843(1)	12.334(2)	4.5778(1)
$\alpha$	91.865(11)	98.1691(5)		91.7587(2)
$\beta$	105.609(10)	93.4080(5)	117.80(3)	94.7710(2)
$\gamma$	108.020(9)	93.1424(9)		83.5385(2)
stoichiometry (M:acid)	meta phosphoric acid (1:1)	phosphoric acid (85 %) (1:0.77)	excess 20 wt % phosphoric acid	phosphoric acid (85 %) (1:0.85)
crystallization	hot solution crystallization at RT	cooling from 75 °C	slow evaporation at RT	Evaporation of H <sub>2</sub> O at 80 °C

### Single Crystal Structure of Melaminium Orthophosphate

Crystallographic data and details of the refinement are summarized in Table 2, An ORTEP plot of the asymmetric unit of  $M_3P_2 \cdot 4H_2O$  is shown in Figure 1.



**Figure 1:** ORTEP plot and crystallographic numbering schemes of the asymmetric unit.

As pointed out by Janczak et al.<sup>[13]</sup> the geometry of all three crystallographically independent melaminium rings deviate significantly from an ideal hexagon. The mean C–N–C angle at the protonated nitrogen atoms (N2, N8, N14) is significantly larger than the mean value of the C–N–C angle at non-protonated nitrogens (N1, N3, N7, N9, N13, N15) with values of 118.9 ° and 115.9 °, respectively. Looking at the N–C–N angles the ones with a protonated nitrogen atom involved (N1, N2; N2, N3; N7, N8; N8, N9; N13, N14; N14, N15) have a mean angle value significantly smaller (121.8 °) than the ones involving a non-protonated nitrogen atom (N1, N3; N7, N9; N13, N15) (125.5 °). These variations were explained by the steric demand of a lone-pair electron.<sup>[16]</sup> All hydrogen atoms of melaminium cations were added at geometrically ideal positions and refined isotropically. The hydrogen atoms of the hydrogenphosphate and dihydrogenphosphate were located from the electron



density and refined using a riding model. Crosschecking by the valence bond method confirmed the same hydrogen positions.

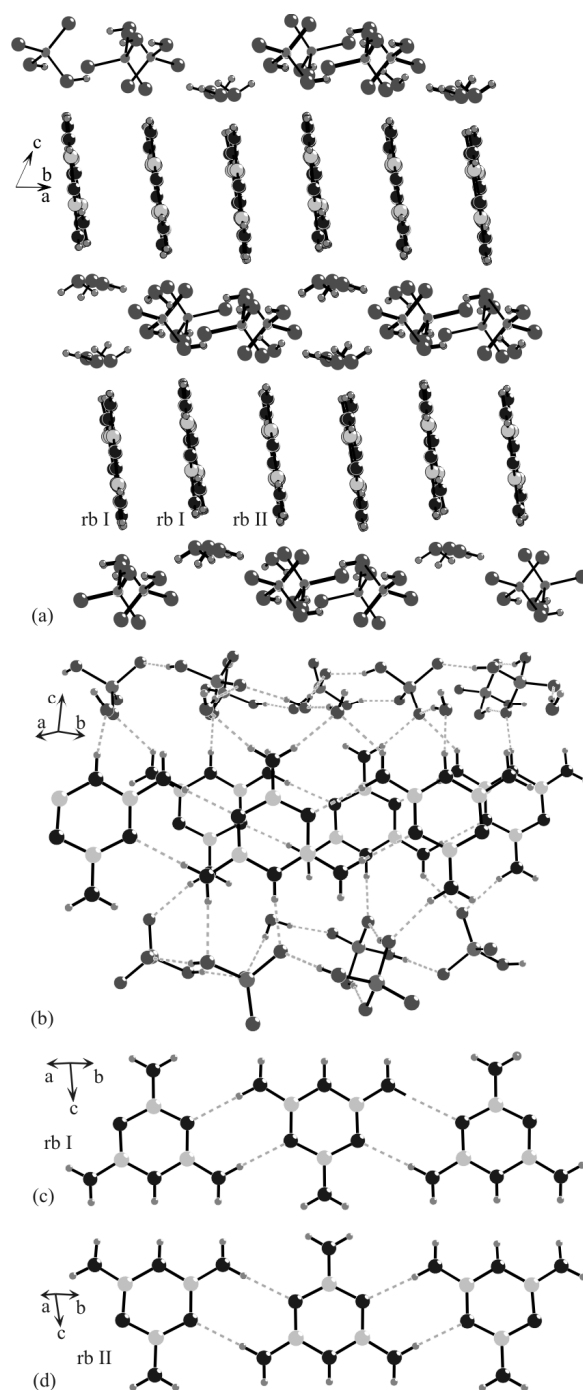
Organic (melaminium) and inorganic (dihydrogenphosphate, hydrogenphosphate, water) moieties segregate into layers stacked alternating along the  $c^*$ -axis in the crystal structure (Figure 2). In addition to Coulomb forces, hydrogen bonding motives are the main interaction forces as can be seen from a side view along the  $a$ - $b$ -plane in Figure 2 (b). Per unit cell eleven hydrogen bonds are formed between the melaminium moieties and phosphate or water molecules. In all eleven of these bonds the melaminium is acting as an H-donor molecule. The melaminium ring I is involved in five of the eleven hydrogen bonds. Thereby N–H $\cdots$ O hydrogen bonds are formed between N2 and O5 and N5 and O8 of the hydrogenphosphate, and between N4 and O2 of the dihydrogenphosphate, while N6 is involved in two hydrogen bonds to two different water molecules, O10 and O12, respectively. Melaminium ring II is involved in three N–H $\cdots$ O hydrogen bonds, one between N8 and O4 of the dihydrogenphosphate and two between N10 and O7 and N12 and O7 of the hydrogenphosphate. Melaminium ring III is involved in three N–H $\cdots$ O hydrogen bonds, too. Thereby two N–H $\cdots$ O hydrogen bonds are formed between N14 and O9 and N16 and O10 of two water molecules and one is built up between N18 and O2 of the dihydrogenphosphate.

As already pointed out by Brodski et al.<sup>[12]</sup> the crystal structures of all known melaminium phosphates have a similar structural feature which is confirmed for  $M_3P_2 \cdot 4H_2O$ : Ribbons of melaminium rings arranged alternating with the protonated nitrogen atoms up and down. The melaminium layers, as shown in Figure 2 (a) and (c-d), consist of three ribbons in the unit cell which are aligned parallel and shifted relative to each other. Two ribbons are connected by the inversion center and are made up by rings I and III (rb I in Figure 2 (c)) with the protonated nitrogen atom of ring I pointing up, while the one of ring III points down and vice versa. The N–H $\cdots$ N hydrogen bonds are formed between N4 and N13, N5 and N15, N16 and N1, N17 and N3 wherein the nitrogen atoms N4, N5, N16 and N17 act as the donor atoms.

**Table 2:** Crystallographic data and refinement details for the melaminium orthophosphate

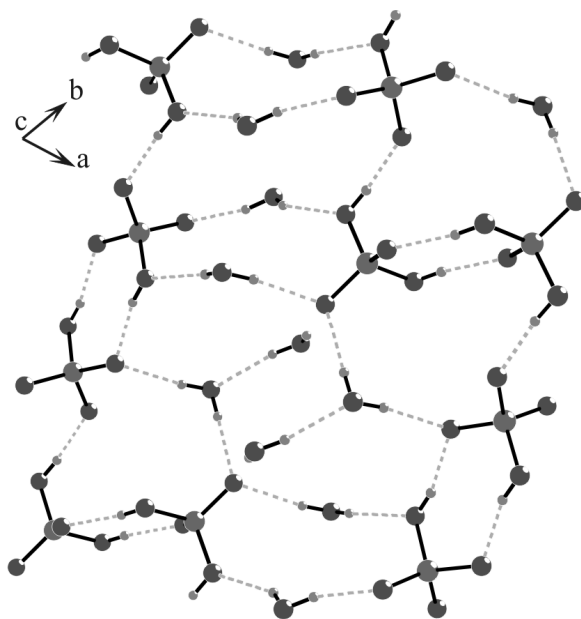
Empirical formula	$\text{C}_9\text{H}_{32}\text{N}_{18}\text{O}_{12}\text{P}_2$
Formula weight	646.47
Temperature /K	173(2)
Crystal System	triclinic
Space group	$P\bar{1}$
$a / \text{\AA}$	11.232(2)
$b / \text{\AA}$	11.833(2)
$c / \text{\AA}$	11.984(2)
$\alpha / ^\circ$	66.91(3)
$\beta / ^\circ$	71.51(3)
$\gamma / ^\circ$	64.28(3)
$V / \text{\AA}^3$	1299.1(4)
$Z$	2
$\rho_{\text{calc}} / \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.65
$\mu (\text{Mo-K}\alpha) / \text{mm}^{-1}$	0.3
$R_{\text{int}}$	0.0454
$R_\sigma$	0.0282
No. reflns.	7008
Unique reflns. ( $I \geq 2\sigma(I)$ )	6305
GOOF ( $F^2$ )	1.089
$R_1^{\text{a)}} (I \geq 2\sigma(I))$	0.0413
$wR_2^{\text{b)}} (I \geq 2\sigma(I))$	0.1055
$R_1$ (all data)	0.0462
$wR_2$ (all data)	0.1120

a)  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ . b)  $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$ .



**Figure 2:** Molecular packing of the MP crystal structure. (a) Layer by layer assembly of the melaminium and phosphate layers parallel to the a-b-plane. (b) Hydrogen bonding motif between the melaminium layer and the phosphate layer looking along the a-b-plane. (c) Hydrogen bonding motif of ribbon I formed by ring I and III. (d) Hydrogen bonding motif of ribbon II made up by ring II.

The ribbons are almost flat. Only small torsions were observed between the adjacent rings ( $5.2(1)^\circ$  and  $-3.9(1)^\circ$ ). The third ribbon, rb II, is made up by ring II (Figure 2 (d)) with the protonated nitrogen atom of the ring alternating up and down with an inversion centre between the rings in the ribbon. The N–H $\cdots$ N hydrogen bonds are formed between N10 and N7 and N11 and N9 wherein the nitrogen atoms N10 and N11 act as the donor atoms. This ribbon is completely flat. The main interaction forces between the adjacent ribbons in a layer are shifted  $\pi$ – $\pi$ -stacking interactions. The  $\pi$ – $\pi$ -interaction distances between adjacent melaminium rings (I-II, I-III and II-III) are 4.442 Å, 3.538 Å, and 4.057 Å. The angles between the two adjacent ring planes (I-II, I-III and II-III) are  $38.9^\circ$ ,  $23.5^\circ$  and  $39.1^\circ$ , respectively.



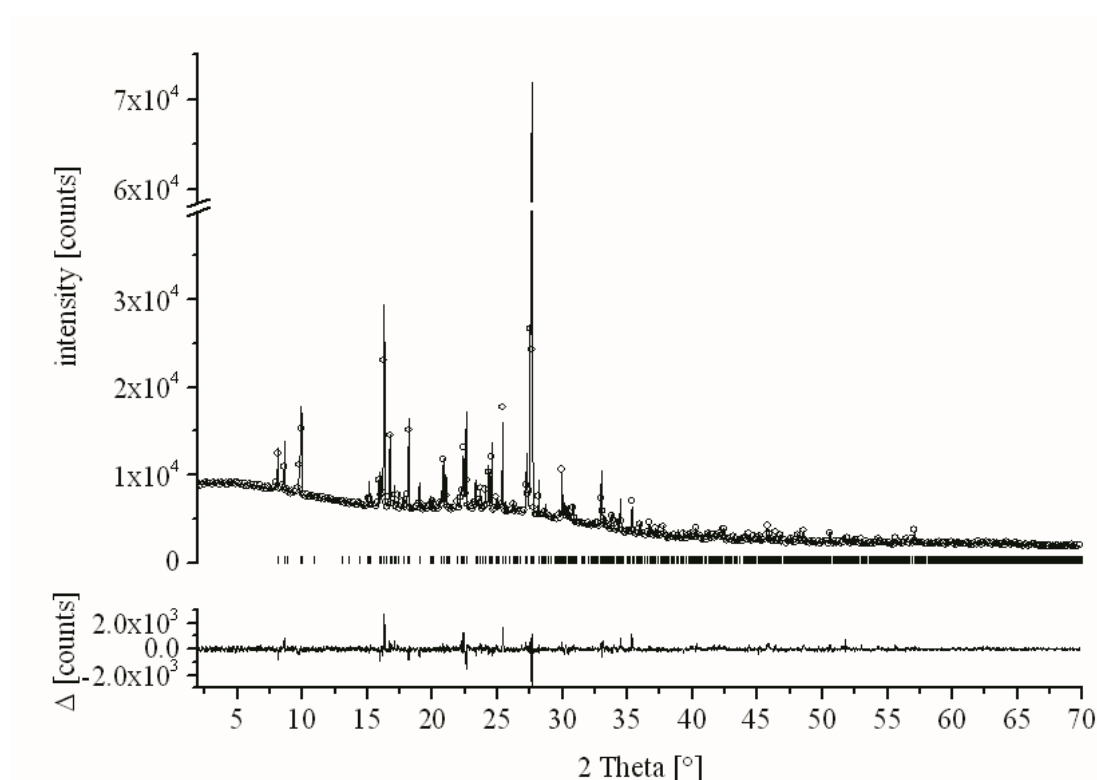
**Figure 3:** Hydrogen bonding motif of the phosphate layer looking along the c axis.

The negatively charged phosphate layers (Figure 3) are comprised of hydrogen bonded dihydrogenphosphate dimers and hydrogenphosphate dimers which in turn are connected via hydrogen bonding to zig-zag chains. The chains are then interconnected via water-mediated hydrogen bonding into layers. The angles formed in the zig-zag pattern are  $74.928(14)^\circ$  (P1–P1–P2) and  $161.628(18)^\circ$  (P1–

P2–P2). The phosphate species,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  and  $\text{HPO}_4^{2-}$  deviate from ideal tetrahedral symmetry as expected.<sup>[13]</sup>

### ***Powder diffraction data of melaminium orthophosphate***

To check for phase purity of the crystallized  $\text{M}_3\text{P}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , additionally a Rietveld refinement was performed. The Rietveld plot is shown in Figure 4 and the results of the refinement are summed up in Table 3. The quality of the Rietveld fit is high indicating a phase pure material.



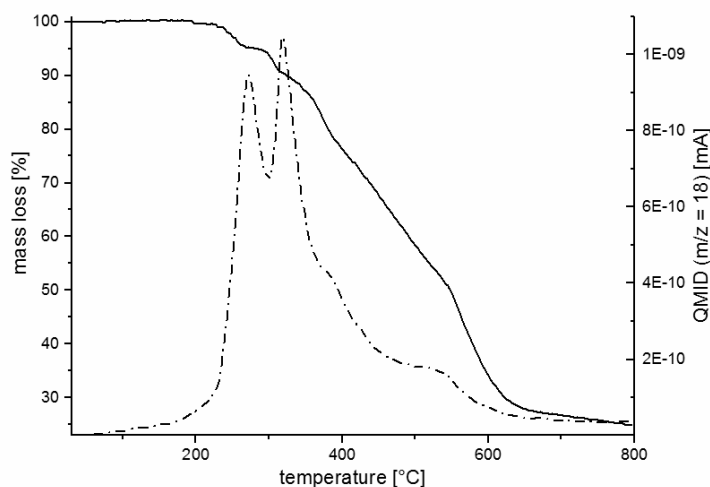
**Figure 4:** Rietveld refinement (applying TOPAS Academic) of the single crystal of  $\text{M}_3\text{P}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . The refinement is showing the good fit between the observed and calculated data. Shown are the observed pattern (O), the best Rietveld-fit profile (—), the tick marks (|) indicate the positions of the Bragg reflections of the unit cell of  $\text{M}_3\text{P}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .  $\Delta$  means the difference

**Table 3:** Rietveld refinement details for the laboratory PXRD data obtained.

	Refinement
Temperature /K	173(2)
$a / \text{\AA}$	11.249(1)
$b / \text{\AA}$	11.849(1)
$c / \text{\AA}$	11.983(1)
$\alpha / ^\circ$	66.95(1)
$\beta / ^\circ$	71.55(1)
$\gamma / ^\circ$	64.23(1)
$V / \text{\AA}^3$	1302.8(1)
$Z$	2
$Z'$	1
$R_1$ (all data)	0.0243
$R_p$	0.0177
$R_{wp}$	0.0252

### **TGA Measurement**

The loss of water of the new hydrate was followed by TGA with concomitant mass spectroscopy (Figure 5). Quasi Multiple Ion Detection (QMID) at  $m/z = 18$  identifies two well separated steps of water release at temperatures of 272 °C and 320 °C (5.2 % and 5.3 %, respectively) amounting to a total mass loss of 10.5 %. The mass loss corresponds well with the release of two water molecules in each step suggesting that a water free intermediate may be formed (expected weight loss 11.1 %). Further loss of water detected in the QMID above 350 °C may be attributed to the condensation to pyrophosphates.



**Figure 5:** TGA measurement of  $M_3P_2 \cdot 4H_2O$  (solid line) and the QMID of water ( $m/z = 18$ ) (dashed line).

## Conclusion

The acid constant of melamine ( $pK_a \approx 5$ )<sup>[14]</sup> by chance happens to be near the first equivalence point of the dissociation of phosphoric acid. Minor variations of the pH consequently change the equilibrium between dihydrogenphosphate and hydrogenphosphate and consequently the M:P-ratio giving rise to a surprisingly rich chemistry of this technically important flame retardant. Simply by “recrystallization” of the commercial melaminium dihydrogenphosphate ( $MP \cdot 0H_2O$ ), the equilibrium is shifted sufficiently towards  $HPO_4^{2-}$  to obtain yet another stoichiometry ( $M_3P_2 \cdot 4H_2O$ ). It would be interesting to explore the varying M:P-stoichiometries in respect to their performance as flame retardants.

## Experimental Section

Melamine (purity  $\geq 99\%$ ) was purchased from Merck, phosphoric acid (85 %) from Sigma Aldrich. All chemicals were used without further purification. Distilled water was used.

X-ray powder diffraction traces were recorded using a STOE STADI P ( $Cu_{K\alpha 1}$  radiation, transmission geometry) diffractometer. The samples were filled in

capillaries (diameter 0.5 mm). Single crystal X-ray diffraction data were collected using a STOE IPDS 2 instrument (Mo- $K_\alpha$  radiation) equipped with an Oxford cryostream system. Selected crystallographic data are listed in Table 2. The crystal structure was solved and refined using SHELXTL 5.1 (Bruker AXS). All non-hydrogen atoms were refined anisotropically with the hydrogen atoms added to their geometrically ideal positions and refined isotropically. The hydrogen atoms of the phosphoric groups were located from the electron density and then refined using a riding model. All figures were drawn with the DIAMOND program. Further details of the crystal structure investigation may be obtained from Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany (fax: (+49)7247-808-666; e-mail: [crysdata@fiz-karlsruhe.de](mailto:crysdata@fiz-karlsruhe.de), [http://www.fiz-karlsruhe.de/request\\_for\\_deposited\\_data.html](http://www.fiz-karlsruhe.de/request_for_deposited_data.html)) on quoting the deposition number CSD-428282.

**Melaminium orthophosphate:** The synthesis of melaminium dihydrogenphosphate (MP  $\cdot 0H_2O$ ) was done according to de Ridder et al..<sup>[15]</sup> A mixture of melamine (1.5 g, 0.0119 mol) with distilled water (500 ml) was heated to 75 °C. After melamine was completely diluted the phosphoric acid (1.37 g of phosphoric acid (85 %), 0.0119 mol) was added to the mixture (pH = 4) under vigorous stirring and the solution was kept 2 hours at 75 °C under stirring. Afterwards the mixture was cooled down to room temperature smoothly while a white solid of non-hydrated MP (X-ray diffractogram not shown) precipitated. The white solid was filtered and dried at 80 °C in an oven. When the obtained powder of MP  $\cdot 0H_2O$ , 50 mg was “recrystallized” by dissolving it in distilled water (10 ml, pH = ) at 75 °C for 30 minutes followed by slow cooling (6-8 h) to room temperature, a phase pure compound with a stoichiometry diverging ( $M_3P_2 \cdot 4H_2O$ ) from that of the starting compound was obtained. Appropriate colourless crystals were picked for data collection.

### Acknowledgement

This work was supported by the German Science Foundation (Grant SFB 840).



## References

- [1.] A. Witkowski, A. A. Stec, T. Hull, *Polym.Degrad.Stabil.* **2012**, 97 2231-2240.
- [2.] D. W. Edward, V. L. Sergei, in *Flame Retardants for Plastics and Textiles*, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, **2009**, p.. 3-34.
- [3.] L. S. Birnbaum, D. F. Staskal, *Environ Health Perspect* **2003**, 112 9-17.
- [4.] R. J. Law, D. Herzke, S. Harrad, S. Morris, P. Bersuder, C. R. Allchin, *Chemosphere* **2008**, 73 223-241.
- [5.] J. de Boer, P. G. Wester, H. J. C. Klammer, W. E. Lewis, J. P. Boon, *Nature* **1998**, 394 28-29.
- [6.] A. Shanley, *Chem.Eng.* **1998**, 105 61.
- [7.] M. R. Schuetz, H. Kalo, T. Lunkenbein, J. Breu, C. A. Wilkie, *Polymer* **2011**, 52 3288-3294.
- [8.] M. R. Schuetz, H. Kalo, T. Lunkenbein, A. H. Groeschel, A. H. Mueller, C. A. Wilkie, J. Breu, *J.Mater.Chem.* **2011**, 21 12110-12116.
- [9.] T. Orhan, N. A. Isitman, J. Hacaloglu, C. Kaynak, *Polym.Degrad.Stabil.* **2011**, 96 1780-1787.
- [10.] D. Guo, Q. Wang, S. Bai, *Polym.Adv.Technol.* **2013**, 24 339-347.
- [11.] X. M. Li, S. S. Feng, F. Wang, Q. Ma, M. L. Zhu, *Acta Crystallogr.E* **2010**, 66 239-240.
- [12.] V. Brodski, R. Peschar, H. Schenk, A. Brinkmann, E. R. H. van Eck, A. P. M. Kentgens, *J.Phys.Chem.C* **2008**, 112 12515-12523.
- [13.] J. Janczak, G. J. Perpetuo, *Acta Cryst.C* **2002**, 58 455-459.

- [14.] Y. H. Jang, S. Hwang, S. B. Chang, J. Ku, D. S. Chung, *J.Phys.Chem.A* **2009**, *113* 13036-13040.
- [15.] D. J. A. De Ridder, K. Goubitz, V. Brodski, R. Peschar, H. Schenk, *Helv.Chim.Acta* **2004**, *87* 1894-1905.
- [16.] R. J. Gillespie, *J.Chem.Educ.* **1963**, *40* 295.

## **5.2. Trägerschmelze, eine innovative Lösemittel/Feststoff unterstützte Methode zur Schmelzcompoundierung für eine hohe Dispersionsqualität in Polymernanokompositen**

***Transfer batch blending, an innovative solvent/solid assisted method for melt compounding to achieve good dispersion quality for polymer-clay-nanocomposites***

Composites Science and Technology, **2015**, 114, 34-41

Josef Hausner<sup>a</sup>, Mazen Ziadeh<sup>a</sup>, Bianca Fischer<sup>b</sup>, Hussein Kalo<sup>a</sup>, Jasmin Schmid<sup>a</sup>,  
Raphael Kunz<sup>a</sup>, Volker Altstädt<sup>b</sup>, Josef Breu<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, Universität Bayreuth, Universitätsstr. 30,  
95440 Bayreuth, Germany

<sup>b</sup>Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe, Universität Bayreuth, Universitätstr. 30, 95440  
Bayreuth, Germany

\*Corresponding Author: josef.breu@uni-bayreuth.de

Darstellung des Eigenanteils:

Das Konzept wurde von Prof. Josef Breu und mir erarbeitet. Sämtliche praktische Arbeit zur Kompositherstellung wurde von mir durchgeführt. Die Hectoritsynthese erfolgte durch Dr. Hussein Kalo. Die TEM-Aufnahmen wurden von Lena Geiling erstellt und die TGA-Messungen durch Raphael Kunz aufgenommen. Mechanische Kenndaten wurden von Bianca Fischer ermittelt. Dr. Mazen Ziadeh und Jasmin Schmid waren an der Ergebnisdiskussion beteiligt.

Die Publikation wurde von Prof. Josef Breu und mir verfasst. Prof. Volker Altstädt hat den Ergebnis und Diskussionsteil überprüft.

Mein Eigenanteil beträgt ca. 75 %.



## **Transfer batch, an innovative solvent/solid assisted method for melt compounding to achieve good dispersion quality for polymer-clay-nanocomposites**

**Josef Hausner<sup>a</sup>, Mazen Ziadeh<sup>a</sup>, Bianca Fischer<sup>b</sup>, Hussein Kalo<sup>a</sup>, Jasmin Schmid<sup>a</sup>, Raphael Kunz<sup>a</sup>, Volker Altstädt<sup>b</sup>, Josef Breu<sup>a,\*</sup>**

<sup>a</sup>Lehrstuhl für Anorganische Chemie I and <sup>b</sup>Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe, Universität Bayreuth, Universitätsstrasse 30, 95447 Bayreuth, Germany

\* Corresponding author. E-mail address: josef.breu@uni-bayreuth.de

(Prof. Dr. J. Breu)

Tel.: +49921552530; fax: +49921552788.

### **ABSTRACT**

The specific interface area between filler and matrix is of key importance for the performance of nanocomposites and therefore blending methods that deliver the best possible dispersion quality, while at the same time being technically benign, are sought-after. Transfer batch blending, as proposed here, utilizes an organic separator compound that is highly volatile at melt compounding temperatures allowing for its easy removal, while being solid at room temperature allowing for easy handling and processing. As judged by particle size distributions for redissolved nanocomposites and TEM micrographs, the quality of dispersion achieved by this transfer batch blending is of comparably high quality as the quality achieved by solution blending and is clearly superior to the quality obtained by melt blending.

Permeability was chosen as the nanocomposite property used to probe dispersion quality as achieved by the different blending methods. For both fillers applied, organically modified natural montmorillonites and synthetic hectorites, transfer batch blending consistently delivered significantly higher reductions of the

permeability suggesting that higher effective aspect ratios are achieved via the improved dispersion quality by transfer blending as compared to melt blending.

**Keywords:** PS/clay nanocomposites, hectorite, MMT, blending method, gas barrier

## 1. Introduction

Polymers are widely applied materials because of beneficial properties like lightweight and easy manufacturing. Nevertheless, for certain applications it is desirable to improve e.g. stiffness and toughness, flame retardancy or gas barrier. In this respect, polymer clay nanocomposites offer great potential and have for this reason received an ever growing attention from both academic and industrial researchers. Only small amounts of a clay nanofiller (<10 wt%) are required to gain significant enhancement of performance as compared to neat polymers [1;2]. Aside the properties of the filler itself, like aspect ratio and mechanical performance, the dispersion quality is of key importance for the performance of the nanocomposite. Suboptimal dispersion will reduce the specific interface area between polymer and filler and moreover, resulting aggregates of filler may represent failure spots [3]. Commonly four dispersion methods are applied for preparation of nanocomposites: In situ intercalative polymerisation, blending of the filler into liquid prepolymers, melt blending and solution blending [4;5] In all four methods, the filler has to be organophilized by organic modifiers prior to blending to reduce surface tension.

In situ intercalative polymerisation disperses the layered silicate in the liquid monomer. Thereby the silicate swells meaning that at least part of the monomer is intercalated before the polymerisation is activated either by heat, by an organic initiator or a catalyst introduced via ion exchange in the interlayer gallery [6]. The second blending technique is similar to the first inasmuch as the filler is mixed via high shear mechanical stirring with a liquid prepolymer prior to crosslinking [7]. In melt blending organically modified clay is dispersed in the polymer matrix at temperatures above the softening point of a polymer, again at high shear rates [8;9]. This technique is the most favoured one in industry because of easy

handling, upscaling and environmental friendliness. The fourth technique, solution blending, is a multistage process in which the organically modified clay is dispersed first in the same solvent as the polymer is dissolved in. Then both components are mixed and the solvent is evaporated [10]. This technique is known to provide good dispersion quality and thus optimal properties of polymer clay nanocomposites. The main advantage of solution blending is that it allows avoiding complete removal of the solvent throughout the blending process which in turn would inevitably trigger aggregation of the platy fillers into band-like aggregates [11]. In the overlapping areas of such band-like aggregates, external surface area is converted into internal interlayer area. Moreover, the larger the diameter of the platelets the larger the resulting interlayer area is going to be. For large platelets the absolute adhesion energy in these areas may become too high to allow disaggregation during melt compounding of powders of fillers partially aggregated to band-like structures and consequently the specific interface area is sub-optimal in the resulting compounds. Compound properties like toughness or barrier are, however, crucially dependant on the specific interface area achieved.

Solution blending is of course not technically benign and is only used in academia [3;11]. Moreover not all polymers are soluble, in particular high temperature thermoplastics are insoluble in common solvents. Therefore, a compounding technique is needed that combines the benefits of easy processing offered by melt blending of a solid filler material [12] while avoiding any “drying” steps that trigger aggregation to band-like structures [13].

Here we propose the utilization of a powdered transfer batch for melt compounding in which the clay platelets are separated from each other and hold at distance even in the powder by a molecular solid that is subsequently evaporated during compounding while polymer chains take over the role of spatial separators. As previously shown, the oxygen transmission rates (OTR) of thin films are a sensitive measure for the dispersion quality [3] and were applied here to compare compounds obtained by the new method with conventional melt blending and solution blending. Additionally the microstructure was characterized by

conventional and transmission electron microscopy (TEM). To probe the influence of the lateral diameter of the clay platelets a natural montmorillonite and a synthetic hectorite are compared.

## **2. Experimental**

### **2.1. Materials**

A commercial polystyrene (PS 158K, supplied by BASF SE, Ludwigshafen, Germany) with a melt index of 3.00 g/10 min (ASTM D1238), a glass transition temperature of 100 °C (ISO 11357) and a density of 1.04 g/cm<sup>3</sup> (ASTM D792) was used. Ethanol was supplied by VWR, Darmstadt, Germany. Tetrahydrofuran and the cationic modifier, di(hydrogenated tallow) dimethylammonium chloride (Arquad® 2HT-75), were purchased from Sigma Aldrich, Steinheim, Germany. Sodium dithionite was supplied by Merck, Darmstadt, Germany. 2-({2-[Bis(carboxymethyl)amino]ethyl}(carboxymethyl)amino)acetic acid (ethylene-diaminetetraacetic acid disodium salt, Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>EDTA), trisodium citrate and sodium bicarbonate were purchased from Grüssing GmbH, Filsum, Germany. These chemicals were used without further purification. The fluorohectorite (Li-Hec) used was synthesised as described by Kalo et al. [14]. The cation exchange capacity (CEC) was determined to be 150 mmol/100 g. Montmorillonite clay PGV® (MMT) was supplied by Nanocor®, Arlington Heights, USA. To remove accessory minerals that limit exfoliation of natural montmorillonites [15;16], MMT was purified as described below. The CEC of the purified MMT was determined to be 122 mmol/100 g.

### **2.2. Purification of MMT**

MMT was purified in three steps to remove carbonates, amorphous binders like iron oxyhydroxides, and organic compounds to get delaminated nanoplatelets. In the first step, the removal of carbonates, 50 g of MMT were dispersed in 750 ml deionised water and stirred until larger aggregates are dispersed. Then 28 g of Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>EDTA was added in small portions to reach a 0.1 M solution at a pH-value of 4.5. After stirring the dispersion at 55 °C for 2 hours, further 150 ml of a 0.1 M



$\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  solution were added and stirring was continued for 30 minutes. In order to remove the EDTA complex and the excess of salt the dispersion was centrifuged (4000 rounds per minute (rpm), 5 minutes (min)), resuspended in water and centrifuged again. Next, the removal of iron oxyhydroxides was achieved by the so-called dithionite citrate bicarbonate (DCB) method [17]. Herein the citrate is acting as a complexation agent, the bicarbonate serves as buffer at a pH of 7.3 and the dithionite as reducing agent for Fe (III). The suspension obtained after step one was placed in a beaker and diluted to 2 litres. Na-citrate (155 g) was added in order to get a 0.3 M citrate solution. The suspension was buffered with 250 ml of 1 M sodium bicarbonate (21 g) solution and then the suspension was heated to 80 °C. 50 g dithionite were added in small portions and the suspension was then stirred at 80 °C until gas evolution stopped. After cooling to room temperature, the suspension was flocculated by adding 5 g of sodium chloride to facilitate washing (2×) by centrifugation (4000 rpm, 5 min). Finally the suspension was dialysed to lower the ionic strength and allow for exfoliation by osmotic swelling. The dialysis was stopped when the conductivity decreased to a value less than 50  $\mu\text{S}$ .

In the last step organic compounds like humic acids were mineralized. Thereto the suspension was treated with ozone produced by an ozonizer for 24 hours. The suspension was concentrated by rotary evaporation to 7 wt% for subsequent organophilization.

### 2.3. Organophilization

MMT and Li-Hec were organophilized by the same procedure. Li-Hec was dispersed in deionized water (1 wt%). An amount of the organic modifier (Arquad® 2HT-75) corresponding to app. 1.2 fold excess of the CEC of the respective layered silicate was dissolved in 250 ml ethanol and added in portions under shaking to the layered silicate suspension. For equilibration the suspension was placed in an overhead shaker over night. The flocculated organically modified layered silicates were then centrifuged and washed two times with an ethanol water mixture (1:1), one time with ethanol and three times with THF. The samples

of organophilized MMT (O-MMT) and Li-Hec (O-Hec) used for melt compounding were dried at 100 °C for 12 h and were then grinded in a mortar.

## **2.4. Nanocomposite Preparation**

The PS/clay nanocomposites containing 5 wt% inorganic filler were prepared by three different methods: (I) melt compounding, (II) solution blending, and (III) the new transfer batch method which is described in detail in the results and discussion section.

Melt compounding of dried powders of O-MMT and O-Hec with the polystyrol matrix was realized in a discontinuous co-rotating twin-screw microcompounder (DSM Xplore, 15 mL, MD Geleen, The Netherlands) at 210 °C, a mixing speed of 100 rpm and a mixing time of 5 min.

For solution compounding, 650 ml of THF suspensions of O-MMT or O-Hec (1 wt%) were thoroughly mixed with a suspension (266 g) of PS in THF (25 wt%). The united suspensions were casted into large glass basins ( $\varnothing = 23$  cm) and the solvent was evaporated in vacuum for 3h at 60 °C, then the temperature was increased for another 3h to 100 °C. The nanocompound films were then ground and compounded as described above for the melt compounded samples for subsequent injection molding.

The compounded nanocomposites were all injection moulded with a microinjector (DSM Xplore 12 mL injection moulding machine, DSM Resolve, MD Geleen, The Netherlands, melt temperature: 210 °C, injection pressure: 5 bar) into plates (50 mm x 30 mm x 2 mm) that were dried at 80 °C over night. Specimens used for gas barrier measurements were then produced by melt pressing the plates into thin films ( $\approx 200$   $\mu\text{m}$ ) using a hot-plate-press (210 °C under 0.4 bar for 5 min).

## 2.5. Nanocomposite Characterisation

### 2.5.1. Particle Size Distribution

Since the clay platelets differ significantly in lateral size two different methods were used. For O-MMT, static laser scattering (SLS) was done applying a Horiba LA-950 (Retsch, Haan, Germany). The lower detection limit is around 100 nm and thus well below typical lateral dimensions of montmorillonite. The measurements were done in a francton cell with a cell volume of 15 ml under continuous stirring. The O-Hec samples have been analyzed by focused beam reflectance measurements applying a Lasentec FBRM Model D600I-HC22-K (Mettler Toledo, Gießen, Germany). The detection limit of 1  $\mu\text{m}$  of the FBRM makes it a reliable measurement method for platelets with a large lateral extension like synthetic hectorites. A sample with 1 wt% was placed in front of the FBRM and stirred with 400 rpm. Please note that static laser scattering delivers volume weighted distributions while FBRM measures the cord length and thus delivers non-weighted distributions. The chord length is defined as product of the duration of a pulse of backscattered light multiplied by the scan speed. This pulse is detected by the FBRM probe during the focused beam scans across a particle from one edge of the particle to an opposing edge. Both measurements were done in suspensions of water and THF.

### 2.5.2. Thermogravimetric Analysis (TGA)

To account for the different CEC of the compared fillers, the final filler content was related to the pure inorganic mass. This inorganic weight content of the fillers was determined by TGA (TGA/STDA 851e from Mettler Toledo, Gießen, Germany). Specimens with masses of  $10 \pm 1$  mg of the compounds were heated from 25 to 600 °C at a heating rate of 10 K/min under nitrogen atmosphere. All samples were run three times and the average values were reported.

### 2.5.3. Optical Microscope

An optical microscope Leica S8AP0 (Leica Microsystems GmbH, Wetzlar, Germany) with an image magnification up to 256 equipped with a camera (Canon

Power Shot A620, Canon, Chichibu, Japan) was used to visualize the dispersion quality on a macroscopic level.

#### 2.5.4. Transmission Electron Microscope (TEM)

Investigation of the dispersion quality of the nanofiller in polystyrene on a microscopic level was carried out using a LEO 922 A EFTEM (Carl Zeiss AG, Oberkochen, Germany) with an acceleration voltage of 200 kV and without staining of the samples. Specimens of the films were prepared on a Leica Ultracut microtome (Leica Biosystems GmbH, Nussloch, Germany) equipped with a diamond knife to obtain 30 - 50 nm thin sections, which were placed on a carbon copper grid. The number of particles was determined by counting particles above a critical size (O-MMT  $\geq 150$  nm and O-Hec  $\geq 2$   $\mu\text{m}$ ) in an area of 9.3  $\mu\text{m}^2$  and 166.4  $\mu\text{m}^2$  for O-MMT and O-Hec nanocomposites, respectively. Three TEM images per nanocomposite were enumerated and the average number of particles is reported.

#### 2.5.5. Gas Barrier Measurements

Oxygen transmission rates were measured on a Mocon (Minneapolis, MN, USA) OX-TRAN MH 2/21 instrument at standard pressure (STP). The measurements were done at RT and 50% relative humidity. A mixture of 95 v% nitrogen and 5 v% hydrogen (Linde Formiergas 95/5) was used as carrier gas and pure oxygen (> 99.95, Linde Sauerstoff 4.5) as permeant. All samples were conditioned at least 4 hours prior to measurement. The calculation of the normalized oxygen permeation  $P$  was derived from the  $OTR$  according to following equation:

$$P = OTR \cdot l = \frac{\Delta V \cdot l}{A \cdot \Delta p \cdot \Delta t} \quad (1)$$

( $l$ : film thickness in  $\mu\text{m}$ ,  $\Delta V$ : transmitted volume of oxygen,  $\Delta p$ : pressure gradient,  $\Delta t$ : elapsed time and  $A$ : area of the specimen).

The specimens for gas barrier measurements ( $\varnothing = 4.5$  cm) were cut with scissors of the melt pressed films and were then glued on the metalized (alumina) masks ( $\varnothing = 12.1$  cm with a hole  $\varnothing = 2.5$  cm). For a tight connection the mask was pressed

onto the specimen to remove any enclosed air. The exact thickness of the films was determined by SEM cross-section micrographs and was in the range of  $200 \mu\text{m} \pm 10 \mu\text{m}$ .

#### 2.5.6. Scanning Electron Microscopy (SEM)

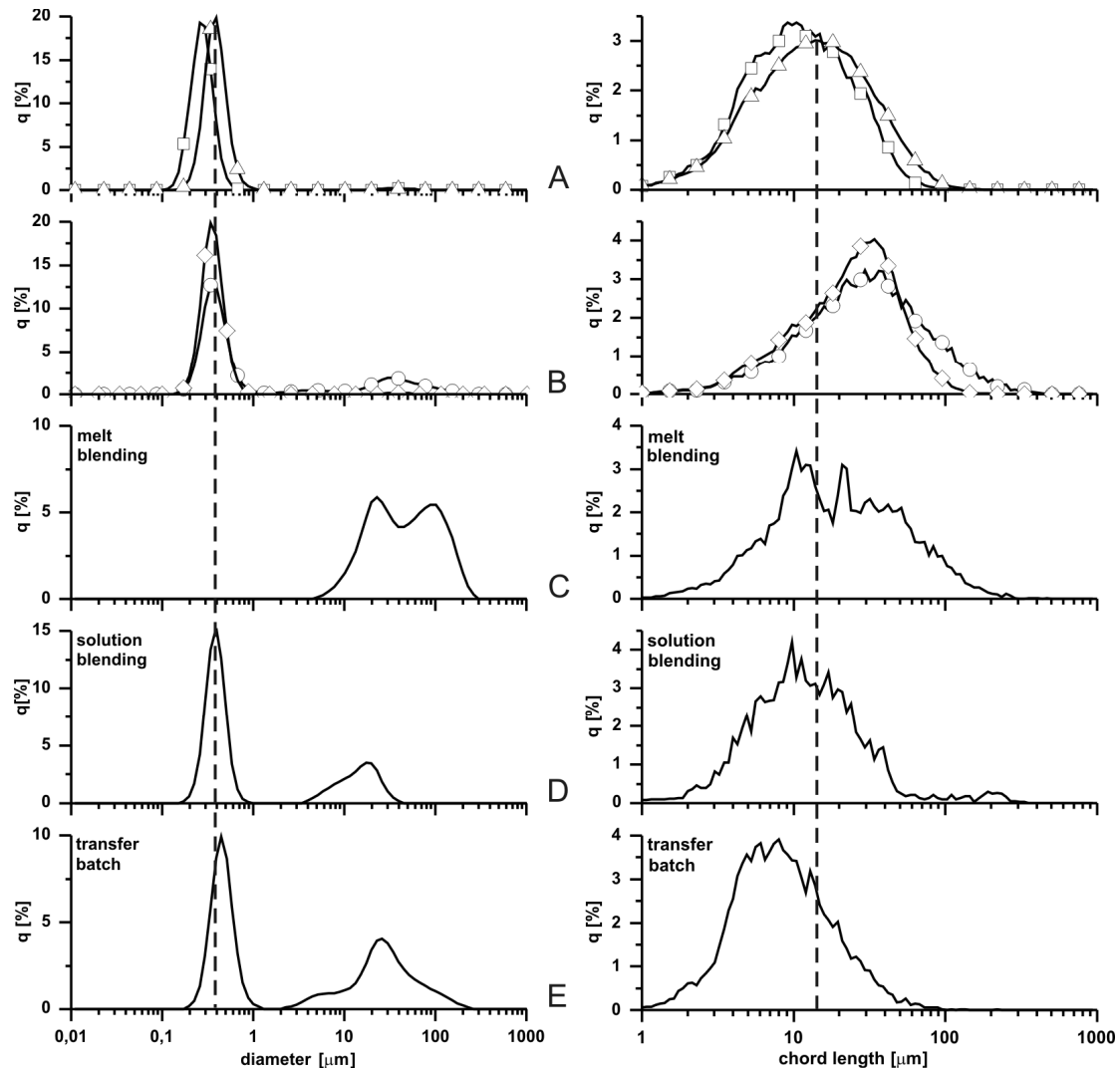
A Leo Zeiss 1530 Gemini (Carl Zeiss AG, Oberkochen, Germany) microscope with a field emission cathode was used to determine the film thickness of the samples for oxygen permeation tests. For this purpose the specimens were sputtered with 1.3 nm of platinum.

### 3. Results and Discussion

As typical for montmorillonites [18], the average lateral extension of individual MMT platelets was found to be  $< 300 \text{ nm}$  by particle size measurements in aqueous suspension (Figure 1 A). After organophilization the inorganic content of O-MMT was determined by TGA to be  $57.2 \pm 0.2 \text{ wt\%}$ . Synthetic lithium hectorite spontaneously delaminates in water [14] and is characterized by a large lateral extension ( $d_{50} = 11 \mu\text{m}$ , measured by FBRM, Figure 1 A). The inorganic content of O-Hec was determined to be  $53.8 \pm 0.2 \text{ wt\%}$ .

#### 3.1. Transfer Batch Blending

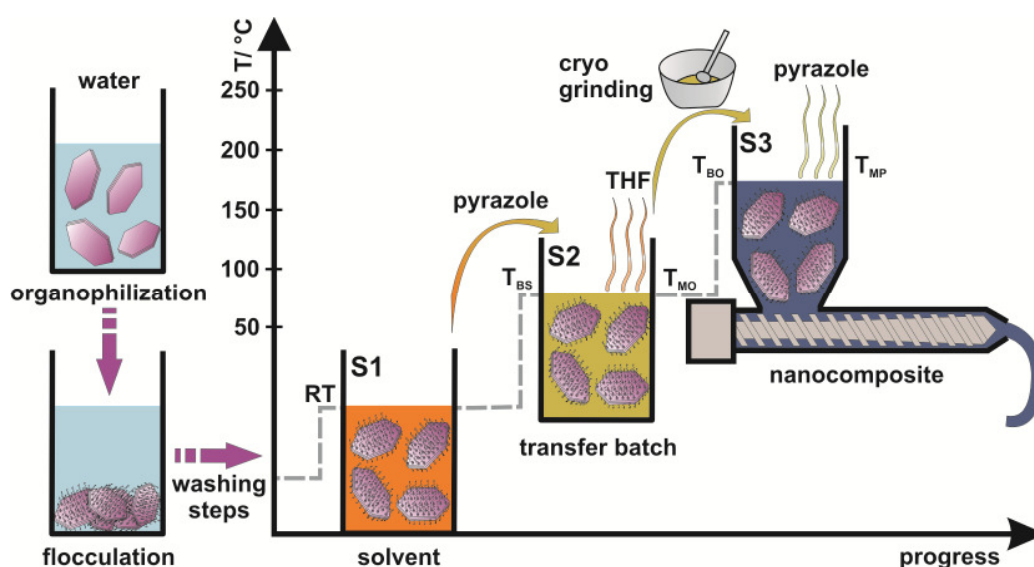
The blending procedure is schematically shown in Figure 2. At the end of the washing steps following organophilization, the clay is already dispersed in THF (Figure 2, S1). As indicated by similar particles size distributions (Figure 1 A) the dispersion qualities of the O-MMT- and O-Hec-suspensions in THF are comparable to the non-modified aqueous suspensions. Next, the THF suspensions are mixed with the solid organic compound or a solution of an organic compound in THF (Figure 2, S2). Ideally, this organic separator compound has a melting point ( $T_{\text{MO}}$ ) way above room temperature and a boiling point ( $T_{\text{BO}}$ ) below the processing temperature of the polymer matrix. Alternatively, evaporation might also occur via sublimation, in any case the equilibrium partial pressure of the organic separator compound at the melt compounding temperature should be high to allow efficient removal of the organic separator compound. The selection of the organic separator



**Figure 1:** Particle size distributions for MMT (left) and Hec (right) samples, determined by SLS and FBRM, respectively. As a guide for the eye, the dotted line represents the maximum of the smaller fraction of O-MMT- and O-Hec-suspensions in THF (S1 stage). A: aqueous suspensions of Na-MMT ( $\square$ ) and Li-Hec ( $\square$ ) and suspensions of O-MMT ( $\Delta$ ) and O-Hec in THF ( $\Delta$ ), B: O-MMT- and O-Hec-suspensions of the re-dissolved S2 stage ( $\diamond$ ) and of samples dried prior to re-dispersing them in THF ( $\circ$ ) C-E: Re-dissolved nanocomposites prepared by melt blending (C), solution blending (D), and transfer batch blending (E).

compound depends on the polymer structure. Therefore functional groups of the matrix could be helpful for miscibility because of van der Waals or other interactions between polymer and separator. As a model separator, here we have chosen pyrazole as a cheap and non-hazardous compound. Next, the solvent

(THF) with a boiling point ( $T_{BS} = 66\text{ °C}$  (THF)) near the melting point of the organic separator ( $T_{MO} = 66\text{ °C}$  (pyrazole)) is evaporated and recovered with a distillation adapter and a dispersion of clay filler in the melt of the organic separator is obtained (Figure 2, S2). Cooling the melt produces a solid transfer batch which is subsequently grinded in a mortar cooled by liquid nitrogen (cryo-milling) to produce a powder. The filler content (referred to unmodified clay mass) in the transfer batch was set to 30 wt%. Despite the rather high filler content in the transfer batch, the solid organic separator matrix efficiently prevents aggregation into band-like structures. When dissolving the transfer batch again in THF, the suspension of O-MMT shows a particle size distribution (Figure 1 B) similar to starting

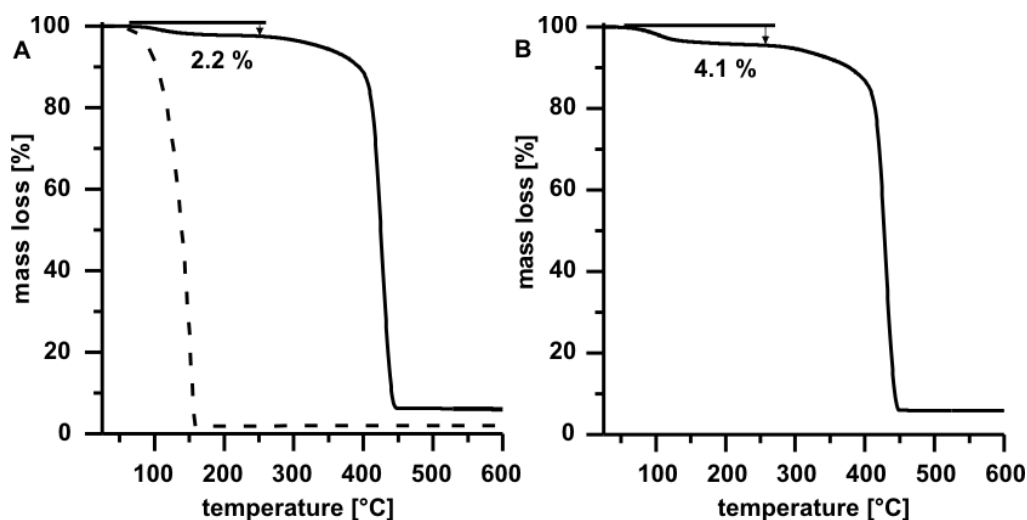


**Figure 2:** Schematically illustration of the transfer batch method.

the organophilized clay suspension in THF (S1-stage). For O-Hec a shift of the maximum from 10 to 20  $\mu\text{m}$  is observed (Figure 1 B) indicating some aggregation. Since by further processing this shift may be reversed (Figure 1 D and E) the observed larger particles should, however, rather be regarded as loose agglomerates. Contrary to this when completely evaporating the THF suspensions to a dry powder in the absence of any separator, the clay powders can no longer be sufficiently re-dispersed in THF. For O-MMT a clearly separated second peak in the particle size distribution at 20  $\mu\text{m}$  indicates persistent large aggregates, for the

much larger O-Hec a significant shoulder at the large particle side is obvious (Figure 1 B).

As for melt compounding, the transfer batch was compounded with PS applying a discontinuous co-rotating twin-screw microcompounder at 210 °C. The compounding temperature is thus well above the boiling point of the organic separator compound ( $T_{BO} = 188$  °C) leading to efficient removal of the latter during compounding. The small-scale laboratory compounder, however, lacks a vacuum



**Figure 3:** Thermogravimetric data of the O-MMT nanocomposite (A) and of the organic separator pyrazole (dotted line) and of the O-Hec nanocomposite (B), both prepared by transfer batch blending. Similar onset temperatures suggest that the first weight loss is related to the evaporation of residual separator compound.

line with an included trap for recovering the organic separator. For this reason, removal of pyrazole was expectedly incomplete as indicated by thermogravimetry (Figure 3). It is, however, expected that with more efficient compounding facilities equipped with vacuum line this should be reduced below detection limit.

PS/clay nanocomposites were chosen for testing the new blending method because they offer the advantage that the final nanocomposites may easily be dissolved in THF which in turn allows probing for potential aggregation throughout processing by particle size measurements of the dissolved nanocomposites. Therefore, nanocomposites prepared by the three different compounding methods



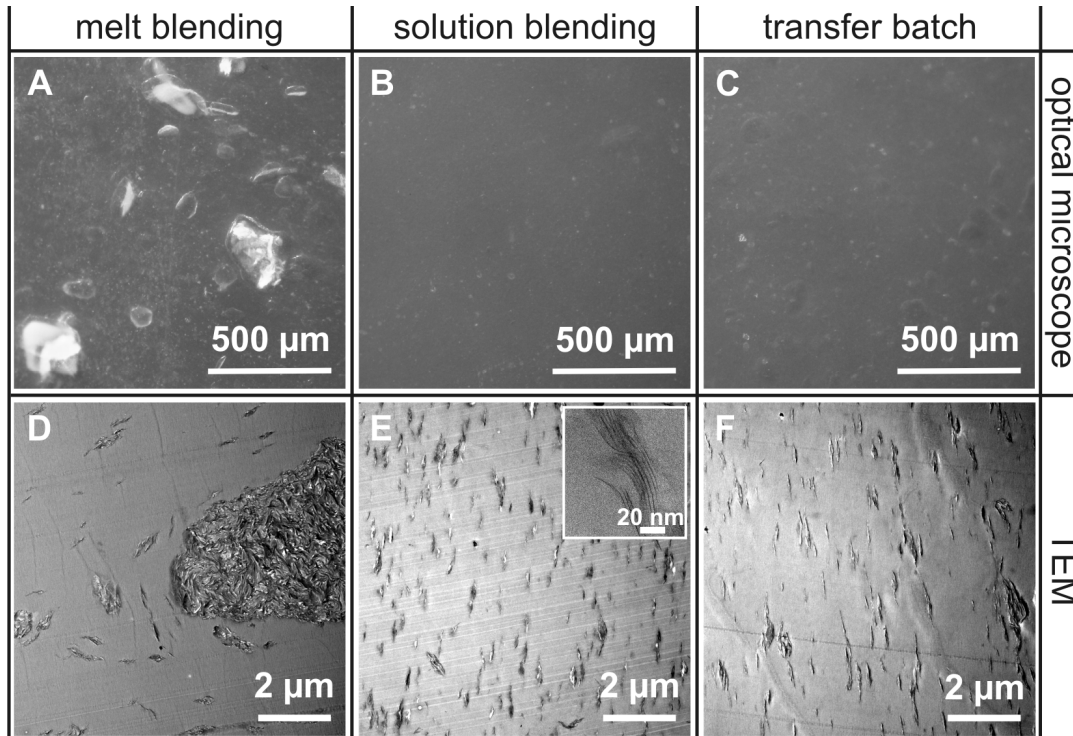
were dissolved in THF and washed two times to remove polystyrene prior to particle size measurements of O-MMT and O-Hec nanoplatelets remaining in suspension (Figure 1 C-E). Comparing the particle size distributions with the distributions measured for the initial THF suspension of both clays (Figure 1 A, dotted line) reveals some degree of aggregation with all three nanocomposite samples. The degree of aggregation is, however, significantly different. It can be clearly seen that melt blended nanocomposites of both O-MMT and O-Hec show by far the most intense peak for aggregates ( $> 10 \mu\text{m}$  and  $> 19 \mu\text{m}$  for O-MMT and O-Hec nanocomposites, respectively). Solution blending and transfer batch specimens of both O-MMT and O-Hec specimens show both a comparable and much smaller amount of aggregates. The significant higher aggregation level in melt compounded nanocomposites suggests that the band-like structures formed during drying of the THF suspension (Figure 1 B) could not be disaggregated completely during melt blending.

### 3.1.1. Microscopy

Dispersion quality of the different blending methods was further investigated by optical microscopy (transmission) of the nanocomposite films. As previously reported by Ziadeh et al. [3] for both O-MMT and O-Hec nanocomposites macroscopic aggregates are observed in the melt blended samples which we attribute to irreversible aggregation of the fillers when removing the solvent without separator being present. In comparison the nanocomposites prepared by either solution blending or transfer batch blending of O-MMT and O-Hec showed no aggregates at the macroscopic level.

The dispersion quality of PS/clay nanocomposites was also controlled at a microscopic level using TEM micrographs. TEM enables a qualitative understanding of the internal structure through direct visualization of the particle distribution in the polymer matrix. As already indicated by particle size distributions measured for the dissolved nanocomposites and by optical microscopy, melt blending of O-MMT (Figure 4 D) produces huge aggregates in the specimen which lead to reduced specific interface area. Nevertheless, besides the aggregates still

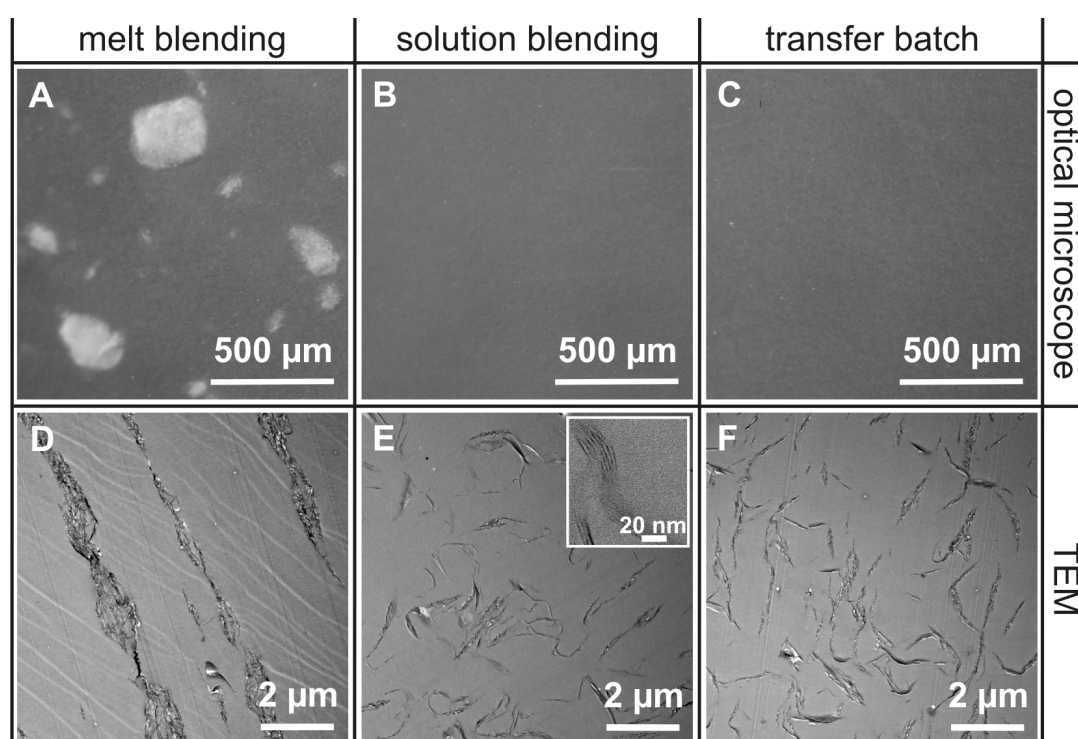
some thin platelets can be observed but the dispersion of the nanofiller is heterogeneous. For melt blended O-Hec nanocomposites (Figure 5 D) next to thin platelets huge aggregates forming band-like structures exist in the specimen. A comparison of melt blended with solution blended samples underlines the



**Figure 4:** Optical microscope images at 4-fold magnification (A-C) and TEM micrographs (D-F) of O-MMT nanocomposites prepared by melt blending (A, D), solution blending (B, E) and transfer batch blending (C, F).

advantage of the latter blending method. For both, O-MMT and O-Hec nanocomposites (Figure 4 E and Figure 5 E), a homogeneous dispersion and no big aggregates can be observed for solution blended samples. In the O-MMT nanocomposite particles with diameters up to 500 nm are detected. The discrepancy to the typical diameters of MMT platelets ( $< 300$  nm) may be explained by the formation of a few band-like aggregates during the washing steps and solvent evaporation. The O-Hec nanocomposite (Figure 5 E) shows thin platelets with a lateral dimension up to 5  $\mu\text{m}$ . The effective lateral extension apparently is reduced by wrinkling of the flexible clay platelets [19;20] which at the same time makes the platelets appear thicker than they actually are.

TEM micrographs of O-MMT nanocomposite blended via the new transfer batch method (Figure 4 F) show a homogeneous dispersion of the O-MMT platelets. Only some small aggregates ( $\leq 2\mu\text{m}$ ) can be observed. At least some of these aggregates were formed by solvent evaporation at the surface of the suspension during washing steps. The O-Hec nanocomposite blended via transfer batch (Figure 5 F) also shows a homogeneous dispersion of the platelets. For both fillers, the quality of dispersion as judged by representative micrographs is comparable to the dispersion quality of solution blended samples.

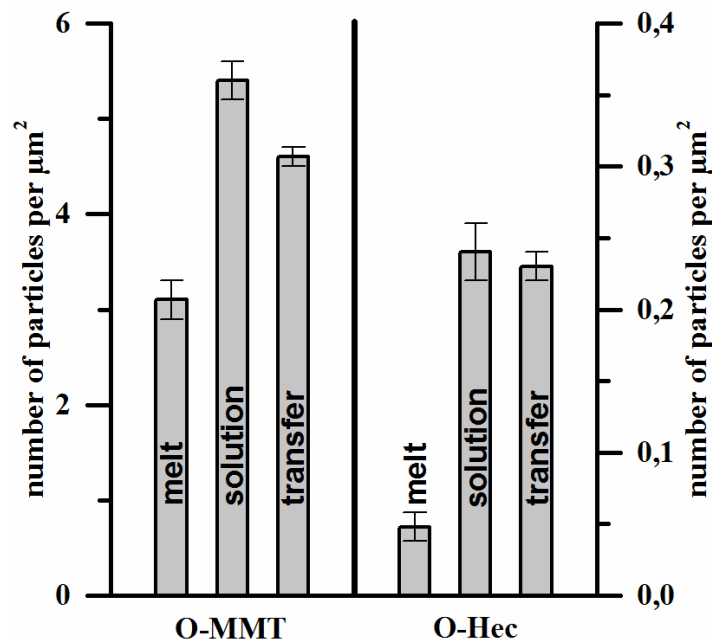


**Figure 5:** Optical microscope images at 4-fold magnification (A-C) and TEM micrographs (D-F) of O-Hec nanocomposites prepared by melt blending (A, D), solution blending (B, E) and transfer batch blending (C, F).

In micrographs at high magnification (inset in Figure 4 E and 5 E) for both, O-MMT and O-Hec nanocomposites typical platelet thicknesses of about six to eight silicate layers are observed. Consequently the specific interface areas as well as the effective aspect ratios are suboptimal. It is expected that by using more sophisticated modifiers the degree of exfoliation will be improved for melt blending

and even when applying the superior solution blending or transfer batch blending techniques.

The dispersion quality can also be judged by the number of particles per area (Figure 6) at a given filler (here 5 wt%) content and aspect ratio in the PS/clay nanocomposites as observed in the TEM micrographs. Fewer aggregates will imply a higher number of particles at any chosen area in the nanocomposite. O-Hec and O-MMT samples can of course not be compared since the smaller lateral extension of the latter is directly connected with more independent particles at a given filler content. Clearly for both types of clay the number of particles per  $\mu\text{m}^2$



**Figure 6:** Influence of blending method on the number of particles per area.

is significantly lower for the melt blended samples, while solution blending and transfer batch blending deliver comparable numbers corroborating the superiority of transfer batch blending over melt blending.

As indicated by optical microscopy, TEM and particle size distribution any drying step during filler handling immediately will induce aggregation (band-like

structures). Even for clay platelets with large lateral dimensions, as O-Hec, where the average overlapping areas in these aggregates imply a large van der Waals attraction, blending methods that avoid drying steps in the absence of separators like solution blending and the transfer batch method, are delivering much better dispersion qualities.

### 3.2. Gas Barrier Measurements

Since the residual amounts of separator will significantly influence mechanical properties, we choose gas barrier properties to probe the effect of dispersion quality as related to different blending methods on the enhancements of nanocomposite properties over that of the neat polymer. It is expected that residual pyrazole would not affect the barrier properties because it is a molecular compound. As shown before, gas barrier is a sensitive independent probe for dispersion quality of the nanofiller in the polymer matrix [3]. According to tortuous path theory, for instance the Cussler model, the relative permeability of matrix and nanocomposite scale by the square of the aspect ratio [21]. Aggregation of the nanofiller, e.g. band-like structures, reduces the effective aspect ratio and consequently the permeability may serve as an indirect probe for dispersion quality.

The unfilled PS film showed a high permeability for oxygen ( $P = 2065 \text{ cm}^3 \cdot 100 \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ ) (Table 1). At 5 wt% filler content and given the modest aspect ratio of O-MMT only little reduction in oxygen permeability of O-MMT nanocomposites is expected [22;23]. The O-MMT nanocomposites indeed showed little reduction of oxygen transmission. Nevertheless, due to the better dispersion quality achieved by transfer batch blending the reduction is approximately 4 times higher (24 %) compared to the melt blended specimen (7 %) again corroborating a much better dispersion quality. Similar to particles per area counts (Figure 6), solution blended (26 %) and transfer batch blended samples show similar figures for permeation. As expected due to the higher aspect ratio the O-Hec, nanocomposites of

**Table 1:** Permeations and oxygen transmission reductions of PS/clay nanocomposite films (d: 200  $\mu\text{m} \pm 10 \mu\text{m}$ )

Sample	Preparation method	Content [wt%]	Permeation [ $\text{cm}^3$ 100 $\mu\text{m}/\text{m}^2$ day bar]	Reduction [%]
neat PS	-	0	$2065 \pm 61$	-
O-MMT/PS	melt	5	$1925 \pm 120$	7
O-MMT/PS	solution	5	$1525 \pm 17$	26
O-MMT/PS	transfer batch	5	$1572 \pm 97$	24
O-Hec/PS	melt	5	$1280 \pm 11$	38
O-Hec/PS	solution	5	$870 \pm 68$	58
O-Hec/PS	transfer batch	5	$835 \pm 46$	60

this filler show significantly larger reductions in permeability. Again as for O-MMT nanocomposites, solution blending and transfer batch blending delivered significantly higher reductions (58 % and 60 % for solution and transfer batch blended samples, respectively) as compared to the melt blended sample (38 %). While the permeabilities of the nanocomposites made with the two different types of clay fillers may not be compared given the largely differing aspect ratio, transfer batch blending consistently delivered significantly higher reduction of the permeability suggesting the dispersion quality in any case is much better than with melt blending.

## **Conclusion**

Melt blending is the favoured blending method in industry because of easy handling, upscaling options and environmental friendliness. Drying platy fillers to powders which can then be applied in melt blending, however, induces formation of band-like aggregates that are very difficult to be disaggregated. Transfer batch blending as proposed here, produces dispersion qualities comparable to solution blending while still being technically benign as melt blending. It may moreover, be used for polymer matrices that cannot or are difficult to be dissolved like high temperature thermoplastics. Compared to melt blending the transfer batch method seems to be too complex for a practical application. But the dispersion quality of the nanofillers especially for those with a large lateral extension should justify the additional work.

## **Acknowledgements**

The authors would like to thank Lena Geiling (Anorganische Chemie I) for the electron microscopy pictures. The financial support from the German Research Foundation, in the frame of the Collaborative Research Centre (SFB 840, B3): "From particulate nanosystems to mesotechnology" is highly acknowledged.

## References

- [1] Pinnavaia TJ, Beall GW. Polymer-Clay Nanocomposites. Chichester: Wiley; 2000.
- [2] Utracki LA. Clay-Containing Polymeric Nanocomposites. Shawbury: Rapra Technology; 2004.
- [3] Ziadeh M, Fischer B, Schmid J, Altstädt V, Breu J. On the importance of specific interface area in clay nanocomposites of PMMA filled with synthetic nano-mica. *Polymer* 2014;55(16):3770-81.
- [4] Alateyah AI, Dhakal H, Zhang Z. Processing, Properties, and Applications of Polymer Nanocomposites Based on Layer Silicates: A Review. *Adv Polym Tech* 2013;32(4).
- [5] Albdiry M, Yousif B, Ku H, Lau K. A critical review on the manufacturing processes in relation to the properties of nanoclay/polymer composites. *J Compos Mater* 2013;47(9):1093-115.
- [6] Wu Z, Zhou C, Qi R, Zhang H. Synthesis and characterization of nylon 1012/clay nanocomposite. *J Appl Polym Sci* 2002;83(11):2403-10.
- [7] Velmurugan R, Mohan T. Epoxy-Clay Nanocomposites and Hybrids: Synthesis and Characterization. *J Reinf Plast Comp* 2009;28(1):17-37.
- [8] Solomon MJ, Almusallam AS, Seefeldt KF, Somwangthanaroj A, Varadan P. Rheology of Polypropylene/Clay Hybrid Materials. *Macromolecules* 2001;34(6):1864-72.
- [9] Siengchin S, Karger-Kocsis J, Apostolov AA, Thomann R. Polystyrene-fluorohectorite nanocomposites prepared by melt mixing with and without latex precompounding: Structure and mechanical properties. *J Appl Polym Sci* 2007 Oct 5;106(1):248-54.



- 
- [10] Romero RB, Leite CAP, Goncalves MdC. The effect of the solvent on the morphology of cellulose acetate/montmorillonite nanocomposites. *Polymer* 2009;50(1):161-70.
- [11] Ziadeh M, Weiss S, Fischer B, Förster S, Altstädt V, Müller AH, et al. Towards completely miscible PMMA nanocomposites reinforced by shear-stiff, nano-mica. *J Colloid Interf Sci* 2014;425:143-51.
- [12] Karger-Kocsis J, Kmetty A, Lendvai L, Drakopoulos SX, Barany T. Water-Assisted Production of Thermoplastic Nanocomposites: A Review. *Materials* 2015;8(1):72-95.
- [13] Permien T, Lagaly G. The Rheological and Colloidal Properties of Bentonite Dispersions in the Presence of Organic-Compounds .2. Flow Behavior of Wyoming Bentonite in Water-Alcohol. *Clay Miner* 1994;29(5):761-6.
- [14] Kalo H, Möller MW, Kunz DA, Breu J. How to maximize the aspect ratio of clay nanoplatelets. *Nanoscale* 2012;4(18):5633-9.
- [15] Breu J, Range KJ, Kohler EE, Wagner U. Oxidation state of iron at the interface of composite basal lining systems. *Appl Clay Sci* 1993;8(4):313-20.
- [16] Koster HM. Mineralogical and chemical heterogeneity of three standard clay mineral samples. *Clay Miner* 1996;31(3):417-22.
- [17] Mehra O.P, Jackson M.L. Iron Oxide Removal from Soils and Clays by a Dithionite-Citrate System Buffered with Sodium Bicarbonate. *Clay Clay Miner* 1958;7(1):317-27.
- [18] Cadene A, Durand-Vidal S, Turq P, Brendle J. Study of individual Na-montmorillonite particles size, morphology, and apparent charge. *J Colloid Interf Sci* 2005;285(2):719-30.
- [19] Kunz DA, Max E, Weinkamer R, Lunkenbein T, Breu J, Fery A. Deformation Measurements on Thin Clay Tactoids. *Small* 2009;5(16):1816-20.

- [20] Sato H, Yamagishi A, Kawamura K. Molecular Simulation for Flexibility of a Single Clay Layer. *J Phys Chem B* 2001;105(33):7990-7.
- [21] DeRocher JP, Gettelfinger BT, Wang J, Nuxoll EE, Cussler EL. Barrier membranes with different sizes of aligned flakes. *J Membrane Sci* 2005;254(1-2):21-30.
- [22] Möller MW, Lunkenbein T, Kalo H, Schieder M, Kunz DA, Breu J. Barrier Properties of Synthetic Clay with a Kilo-Aspect Ratio. *Adv Mater* 2010;22(46):5245-9.
- [23] Priolo MA, Gamboa D, Grunlan JC. Transparent Clay-Polymer Nano Brick Wall Assemblies with Tailorable Oxygen Barrier. *ACS Appl Mater Interfaces* 2009;2(1):312-20.

### 5.3. Erhöhung der Entzündungszeit für Polystyrol-Schichtsilicat-Nanokomposite gefüllt mit $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -modifizierten Schichtsilicaten

#### *Increasing time of ignition for PS-clay-nanocomposites filled with $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -modified hectorite*

Polymer Degradation and Stability, **2016**, 128, 141-148

Josef Hausner<sup>a</sup>, Bianca Fischer<sup>b</sup>, Matthias Stöter<sup>a</sup>, Andreas Edenharter<sup>a</sup>, Jasmin Schmid<sup>a</sup>, Raphael Kunz<sup>a</sup>, Sabine Rosenfeldt<sup>c</sup>, Volker Altstädt<sup>b</sup>, Josef Breu<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, Universität Bayreuth, Universitätsstr. 30, 95440 Bayreuth, Germany

<sup>b</sup>Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe, Universität Bayreuth, Universitätstr. 30, 95440 Bayreuth, Germany

<sup>c</sup>Lehrstuhl für Physikalische Chemie I, Universität Bayreuth, Universitätstr. 30, 95440 Bayreuth, Germany

\*Corresponding Author: josef.breu@uni-bayreuth.de

Darstellung des Eigenanteils:

Das Konzept der Publikation wurde von Prof. Josef Breu und mir erarbeitet. Alle praktischen Arbeiten zur Herstellung der Nanokomposite wurden von mir durchgeführt. Das verwendete Schichtsilicat wurde von Matthias Stöter bereitgestellt. TEM-Aufnahmen wurden von Lena Geiling durchgeführt. Die TGA-Messungen führte Raphael Kunz durch. Andreas Edenharter war mir bei den Cone-Kalorimetermessungen behilflich. Mechanische Kenndaten wurden durch Bianca Fischer ermittelt. Jasmin Schmid war bei der Interpretation der Permeationswerte behilflich.

Die Publikation wurde von Prof. Josef Breu und mir verfasst. Prof. Volker Altstädt überprüfte den Ergebnis- und Diskussionsteil.

Mein Eigenanteil beläuft sich auf ca. 75 %.

## Increasing time of ignition for PS-clay nanocomposites filled with $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -modified hectorite

Josef Hausner<sup>a</sup>, Bianca Fischer<sup>b</sup>, Matthias Stöter<sup>a</sup>, Andreas Edenharter<sup>a</sup>, Jasmin Schmid<sup>a</sup>, Raphael Kunz<sup>a</sup>, Sabine Rosenfeldt<sup>c</sup>, Volker Altstädt<sup>b</sup>, Josef Breu<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, <sup>b</sup>Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe, and

<sup>c</sup>Lehrstuhl für Physikalische Chemie I, Universität Bayreuth, Universitätsstrasse 30, 95447 Bayreuth, Germany

\* Corresponding author. E-mail address: josef.breu@uni-bayreuth.de (Prof. Dr. J. Breu)

Tel.: +49921552530; fax: +49921552788.

### Abstract

While previously reported polystyrene(PS)-clay nanocomposites all show a reduced time of ignition ( $t_{ig}$ ) compared to the neat polymer, we observe a significant longer  $t_{ig}$  for a clay filler that has been modified with a highly temperature stable inorganic complex cation, trisbipyridine-iron(II) ( $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ). We compare cone data of nanocomposites filled with  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ - and alkylammonium(C18)-modified synthetic hectorite. While the peak of heat release was reduced to a comparative value (50% and 54 % for  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ - and C18-modified composite, respectively),  $t_{ig}$  was significantly increased ( $76 \pm 3$  s,  $84 \pm 1$  s, and  $66 \pm 1$  s for PS, for  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ - and C18-modified composite, respectively). Moreover, the total smoke production was also reduced significantly (5017, 4415, and 5127  $\text{m}^2/\text{m}^2$  for PS, for  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ - and C18-modified composite, respectively). The clay nanocomposites were characterized by powder X-ray diffraction, transmission electron microscopy, and gas permeability measurements.

**Keywords:** PS-clay nanocomposites, hectorite, flame retardancy, time of ignition,

## 1. Introduction

Polymer clay nanocomposites have attracted great interest in industry and academia because of their ability to improve the properties of commodity polymers. Already small amounts of clay filler (up to 5 wt%) were reported to lead to significant improvements in mechanical, thermal and flame retardant properties of polymer matrices rendering the nanocomposite approach economically interesting.[1] Some of flame retardants used today[2] will be banned in the near future due to health and environmental concerns[3] driving the search for new halogen-free flame retardants. In this context, clays have shown significant potential as environmentally friendly synergists. For polymer clay nanocomposites various flame retardant mechanisms have been discussed, including char formation by catalytic degradation at the heterogeneous surface, mechanical reinforcement of the char, and retardation of mass and gas transport from and to the polymer by the high aspect ratio, impermeable platy filler.[4;5] The three mechanisms would be expected to scale critically with specific interface area, aspect ratio, and dispersion quality.[6;7] All these crucial factors are in turn greatly influenced by the type of organophilization which is, however, mandatory to adjust surface tension. Even if the clay is indeed perfectly delaminated by electrostatic stabilization in hydrous suspension, ion exchange by any organic modifier will greatly reduce the electrostatic contribution to the stabilization of suspensions. Some degree of re-aggregation into stacks of limited thickness or band-like aggregates is unavoidable. The degree of re-aggregation will inevitably vary for different modifiers. Specific interface areas or aspect ratios that are indeed effective in the nanocomposites produced by compounding organically modified clays are very difficult to be determined experimentally. It was, however, previously shown that the gas permeation of nanocomposites obtained is a very sensitive parameter for the quality of dispersion of the filler.[8;9] Most commonly, commercially available quaternary ammonium salts are used for organophilization. They have, however, a limited thermal stability, degradation by Hofmann elimination commences below 200 °C.[10;11] The problem can be eased by applying phosphonium that typically show an onset of degradation at 250 °C but

these compounds are rather expensive. When looking at flame retardancy, the thermal lability of the modifier transforms in a significantly reduced time of ignition ( $t_{ig}$ ), [12] even more so for clay of high charge density for which more modifier becomes attached. [7;13] For instance, for PS-clay nanocomposites of a synthetic Li-hectorite with very high cation exchange capacity a pronounced reduction of  $t_{ig}$  from 42 seconds for polystyrene to 26 seconds for the nanocomposite was reported. [7] The reduction of  $t_{ig}$  might, however, not be solely related to thermal degradation of the modifier. Reduction of  $t_{ig}$  in cone tests is not limited to clay fillers modified with alkylammonium but seems to be a general phenomenon with polymer nanocomposites and was also observed for layered double hydroxides or graphene oxide modified with a variety of other ions. [7;14-28] This reduction of  $t_{ig}$  was therefore alternatively attributed to a catalysis of polymer degradation [29] or an increased heat absorption and conduction into the bulk via the filler in the nanocomposite as compared to neat polymer leading to a faster increase in the polymer temperature although the radiation power remains unchanged. [14;30;31]

Here PS-clay nanocomposites were compounded applying a synthetic Na-fluorohectorite ( $\alpha \approx 20000$ , Na-Hec). Na-Hec lacks any structural or accessorial impurities of catalytically active transition metals like iron. The synthetic Na-Hec was organophilized with octadecylalkylammonium (C18) and trisbipyridine-iron(II) ( $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ). The latter is known to be one of the thermally most stable cations available. PS-clay nanocomposites with identical filler content were then compared in cone tests with a special focus on  $t_{ig}$ .

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

A commercial polystyrene (PS 158K, supplied by BASF SE, Ludwigshafen, Germany) with a melt index of 3.00 g/10 min (ASTM D1238), a glass transition temperature of 100 °C (ISO 11357) and a density of 1.04 g/cm<sup>3</sup> (ASTM D792) was used. Tetrahydrofuran (THF) and octadecylammonium chloride (C18) were purchased from Sigma Aldrich, Steinheim, Germany. Ethanol and iron (II) chloride

were supplied by VWR, Darmstadt, Germany. 2,2'-Bipyridine was purchased by Alfa Aesar, Karlsruhe, Germany. Hydrochloric acid was supplied by Grüssing, Filsum, Germany. These chemicals were used without further purification. The Na-fluorohectorite used was synthesized as described by Stöter et al..[32] The cation exchange capacity (CEC) was determined to be 125 mmol/100g.

## 2.2. Instrumentation and Characterization

Powder X-ray diffraction (PXRD) patterns were obtained in reflection mode using nickel filtered Cu K $\alpha$  radiation  $\lambda = 1.54187 \text{ \AA}$  on a Bragg Brentano geometry diffractometer (PANalytical Xpert-Pro, Almelo, Netherlands) equipped with an X'Celerator Scientific RTMS detector. A divergence slit of  $1/4^\circ$  as well as a detector slit of  $1/8^\circ$  were used.

Solution blending was carried out in an Exakt-E80 three roll mill (Exakt, Norderstedt, Germany) at  $0^\circ\text{C}$ . All the samples passed through the mill 6 times. The roller distance was reduced step by step from initially  $30 \mu\text{m}$  in the first cycle to  $9 \mu\text{m}$  in the final cycle.

Thermogravimetric analysis (TGA) was conducted with a Mettler TGA/SDTA 85 thermoanalyzer instrument (Mettler Toledo, Gießen, Germany). Specimens with masses of  $10 \pm 1 \text{ mg}$  of the compounds were heated from  $25$  to  $1000^\circ\text{C}$  at a heating rate of  $10 \text{ K/min}$  under air and nitrogen atmosphere. The nanofiller was investigated as a powder, whereas the nanocomposites as granulates. All samples were run three times and the average values were reported.

Transmission electron microscopy (TEM) was carried out using a LEO 922 A EFTEM (Carl Zeiss AG, Oberkochen, Germany) with an acceleration voltage of  $200 \text{ kV}$  and without staining of the samples. Specimens of the films were prepared on a Leica Ultracut microtome (Leica Biosystems GmbH, Nussloch, Germany) equipped with a diamond knife to obtain  $30 - 50 \text{ nm}$  thin sections, which were placed on a carbon copper grid.



Samples prepared for permeability measurements were also applied in small angle x-ray scattering (SAXS). All SAXS data were measured using the small-angle x-ray system “Double Ganesha AIR” (SAXSLAB, Denmark). The X-ray source of this laboratory-based system is a rotating anode (copper, MicoMax 007HF, Rigaku Corporation, Japan) providing a micro-focused beam. The data are recorded by a position sensitive detector (PILATUS 300K, Dectris). To cover the range of scattering vectors between 0.004-2.0 Å<sup>-1</sup> different detector positions were used.

Oxygen transmission rates were measured on a Mocon (Minneapolis, MN, USA) OX-TRAN MH 2/21 instrument at standard pressure (STP). The measurements were done at RT and 50% relative humidity. A mixture of 95 v% nitrogen and 5 v% hydrogen (Linde Formiergas 95/5) was used as carrier gas and synthetic air (20.5 ± 0.5 % O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>, Synthetic Air Scientific from Air Liquide, Nürnberg, Germany) as permeant. All samples were conditioned at least 6 hours prior to measurement. The calculation of the normalized oxygen permeation  $P$  was derived from the  $OTR$  according to the following equation:

$$P = OTR \cdot l = \frac{\Delta V \cdot l}{A \cdot \Delta p \cdot \Delta t} \quad (1)$$

( $l$ : film thickness in  $\mu\text{m}$ ,  $\Delta V$ : transmitted volume of oxygen,  $\Delta p$ : pressure gradient,  $\Delta t$ : elapsed time and  $A$ : area of the specimen).

The specimens for gas barrier measurements ( $\varnothing = 4.5 \text{ cm}$ ) were cut with scissors of the melt pressed films and were then glued on the metalized (alumina) masks ( $\varnothing = 12.1 \text{ cm}$  with a hole  $\varnothing = 2.5 \text{ cm}$ ). For a tight connection the mask was pressed onto the specimen to remove any enclosed air. The exact thickness of the films was determined by SEM cross-section micrographs and was in the range of  $200 \mu\text{m} \pm 10 \mu\text{m}$ .

Oxygen Index tests were carried out using the FIT (Fire Testing Technology) Oxygen Index Apparatus and samples of the dimensions  $120 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ . Testing was done according to ISO 4589.

Cone calorimeter experiments were carried out using a iCone<sup>®</sup> Calorimeter from Fire Testing Instruments (35 kW/m<sup>2</sup> heat flux with horizontal orientation of the samples, West Sussex, United Kingdom) according to ISO 5660 and ASTM E 1354 on 4 mm thick 100 x 100 mm<sup>2</sup> plaques prepared by melt pressing (210 °C, 10 min). All samples were tested in triplicate and recorded cone data were reproducible to within ± 5 %.

### 2.3. Organophilization

[Fe(bpy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> can easily be synthesized by combining stoichiometric amounts of FeCl<sub>2</sub> and 2,2'-bipyridine in water/ethanol-mixtures (1:1) and was then recovered as crystalline hexahydrate by evaporating the solvent without any further purification.[33] For organophilization, Na-Hec was dispersed in deionized water (0.1 wt%) and C18 or ([Fe(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> were added as solutions in amounts corresponding to app. 1.1 fold excess of the CEC. 0.03 molar solutions of C18 in ethanol-water mixtures (3:1, pH = 5) and for ([Fe(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 0.03 molar solutions in water were used and were added slowly under shaking to the Na-Hec suspensions. For equilibration the suspensions were placed in an overhead shaker over night. Both modifiers triggered immediate flocculation. Precipitates were then centrifuged and washed three times with an ethanol water mixture (3:1), three times with ethanol and three times with THF. After washing C18-Hec and ([Fe(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>-Hec were resuspended in THF (3 wt%).

### 2.4. Nanocomposite Preparation

The PS-clay nanocomposites containing 3 wt% inorganic filler were prepared by solution blending since this compounding method proved to yield superior dispersion qualities.[5;8] Aliquots of the suspensions of C18-Hec and [Fe(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>-Hec corresponding to a final filler content of 3 wt% in the nanocomposites were added to a solution of 25 wt% of PS in THF. The dispersions were first mixed for 30 min using an overhead stirrer (400 rpm, RT). Then the dispersions were further homogenized applying a three roll mill. In spite of cooling to 0 °C a good fraction of THF evaporated in the course of three roll milling (1.5 h) and highly viscous

dispersions were obtained and dried in a vacuum oven (70 °C, 700 mbar, 3 h, then the nanocomposite films were cut into pieces and dried again at 100 °C, 400 mbar, 6 h). For a better processability, all samples were milled into powder in a planetary ball mill (300 rpm, 5 min) and dried again in a vacuum oven (100 °C, 300 mbar, 24 h) to remove remaining traces of THF. Also a blank sample of the pristine PS was prepared following the described procedure.

Specimens used for gas barrier measurement and haze and clarity measurements were all first injection molded with a microinjector (DSM Xplore 12 ml injection molding machine, DSM Resolve, MD Geleen, The Netherlands, melt temperature 210 °C, injection pressure 5 bar) into plates (50 mm x 30 mm x 2 mm), dried at 80 °C over night and melt pressed into thin films ( $\approx 200 \mu\text{m}$ ) using a hot-plate press (210 °C, 0.4 bar, 5 min). The specimens for cone calorimetric analysis were hot pressed from the dried powders (100 mm x 100 mm x 4 mm).

### 3. Results and Discussion

#### 3.1. Characterization of the nanofillers

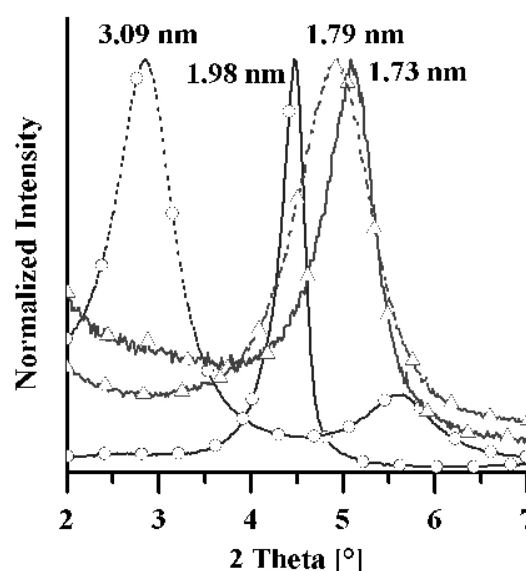


Figure 1: PXRD self-supported films of C18-Hec (o) and  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Hec ( $\Delta$ ) and dogbones of the corresponding PS-nanocomposite (dotted lines). \* indicates the 002 reflex in the PXRD pattern.

When the synthetic Na-Hec is dispersed in water it quantitatively delaminates into single 1 nm thick layers with medium diameters of 18 000 nm by osmotic swelling.[32;34] The dispersion is electrostatically stabilized. When the monovalent  $\text{Na}^+$  in the Helmholtz layer is replaced organic cations with much higher selectivity and/or higher charge, the zeta potential of the clay surface is drastically reduced and Brownian motion of adjacent platelets will trigger partial reaggregation where external basal surfaces become interlayer space. Concomitantly, hydrophobization will reduce wetting and the clays immediately flocculate. Even when the modified clays are redispersed in organic solvents the salvation energy will not be sufficient to separate layers in aggregates formed during modification. The adhesion energy, between the atomically flat clay slabs is simply too high as compared to solvation enthalpy. When casting these organic suspensions on flat glass slides all layers are restacked into self-supported films with approximately parallel oriented silicate layers separated by densely packed layers of modifier cations (Figure 1). Although three roll milling implies significant shear forces during compounding,  $00l$  reflections are also visible in the nanocomposites indicating that the shear forces applied were insufficient to delaminate the restacked aggregates formed during modification. Observation of  $00l$  reflections for the composites is inasmuch surprising as the clay aggregates have been highly diluted in the polymer matrix (3 wt%) and moreover, are randomly oriented in respect to the X-ray beam. Textured orientation as in the self-supported films exaggerates the intensities of  $00l$  reflections in Bragg-Brentano geometry. Lack of texture as in the dogbones of nanocomposites will consequently reduce the intensity of  $00l$  reflections drastically. Lack of texture and dilution both reduce the sensitivity for  $00l$  reflections and the fact that still  $00l$  reflections are observed suggests that a good share of the clay volume in the composite is present as stacks. A semi-quantitative estimate of the degree of delamination would require normalization of the  $00l$  intensities by the intensity of the  $01$  band which unfortunately is masked by the broad amorphous hump in PS (not shown).

Films of C18-Hec and  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Hec showed 'basal' spacings of 1.98 nm and 1.73 nm, respectively. Upon compounding the spacing of C18-hectorite stacks

increases significantly by 1.11 nm to 3.09 nm indicating that polymer chains have moved between adjacent silicate layers. In contrast the negligible increase of the basal spacing of  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -hectorite indicates no PS intercalation. Interestingly, the expansion is uniform in all stacks and between all silicate layers as indicated by a rational  $00l$  series. This well-defined d-spacing was also confirmed by HRTEM (inset Figure 2). Applying the Scherer equation a crude estimate of the thickness of the aggregates can be derived to be 12.1 nm and 8.7 nm for the nanocomposites, respectively.

### 3.2. Morphology and Dispersion Quality in the Clay Nanocomposite

To determine the morphology and the dispersion quality, TEM and gas barrier measurements were performed. The PS- $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Hec nanocomposite (Figure 2, left) shows homogeneously dispersed clay stacks in the PS matrix without significant agglomeration of these stacks. In the high magnification image (Figure 2, left inset) stacks with two to five silicate layers are observed. The PS-C18-Hec nanocomposite (Figure 2, right) is similar. Clay stacks are homogeneously

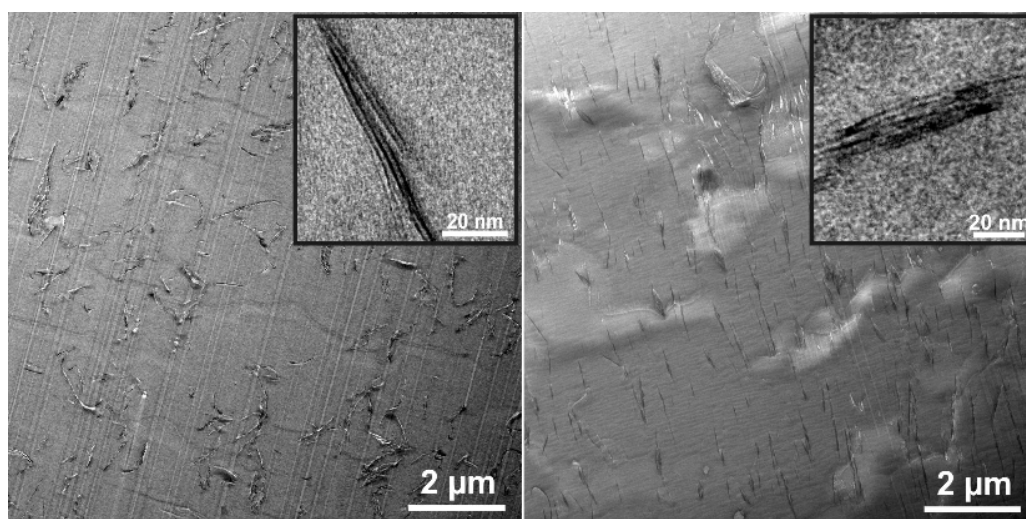


Figure 2: TEM images at low and high magnification (inset) of PS- $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Hec nanocomposite (left) and PS-C18-Hec nanocomposite (right).

distributed and the high magnification TEM (Figure 2, right inset) shows platelets

with four to eight silicate layers. The slight difference in the height of the stacks has already been indicated by the FWHM of the  $001$  reflections in the PXRD patterns of the nanocomposites. One reason may be the different steric stabilization by the differently shaped modifiers. The more flexible and cylindrical C18 will be less efficient to prevent re-stacking as compared to the rigid, spherical  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ .

In both nanocomposites, the clay platelets seem to have a lateral extension of

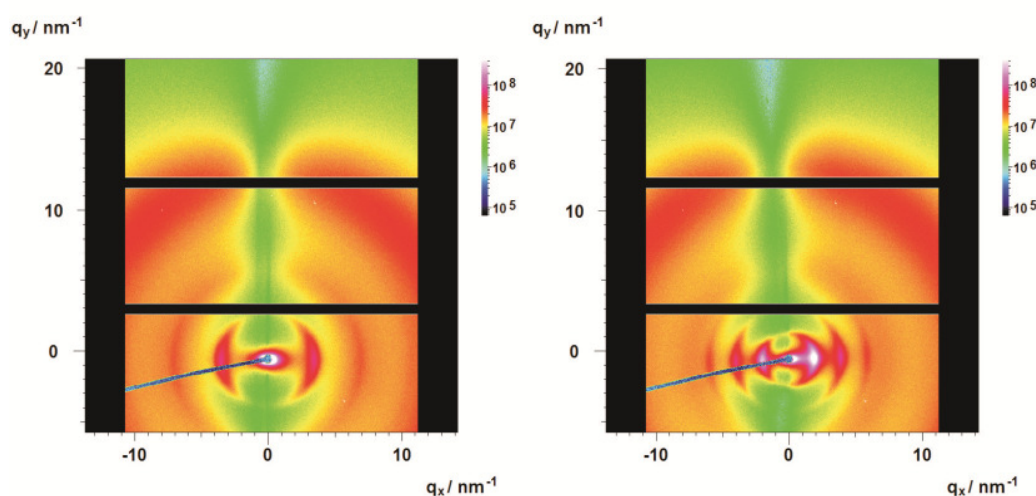


Figure 3: 2-dimensional-SAXS patterns of nanocomposite film of  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Hec and C18-Hec measured in parallel geometry.

typically  $5\ \mu\text{m}$  in the TEM images. This clearly is an artifact caused by the pronounced flexibility of thin clay stacks.[35;36] When cutting the nanocomposites with a diamond knife the clay platelets will therefore be squeezed and wrinkled. For the same reasons the stacks appear thicker than they actually are. The real diameter of the clay layers as determined by focused beam reflectance measurement and atomic force microscopy is  $\approx 18\ \mu\text{m}$ . [32] During processing some breakage of the platelets will take place but most likely will not lead to such a strong reduction of the lateral extension of the platelets.

Gas barrier of clay nanocomposites has been shown to be a very sensitive indirect but independent probe for dispersion quality of the nanofiller.[9] According to the tortuous path theory, for instance the Cussler model, the relative permeability of

matrix and clay nanocomposite scale by the square of the aspect ratio.[37] The unfilled PS showed a permeability of  $1578 \text{ cm}^3 \text{ 100 } \mu\text{m m}^{-2} \text{ day}^{-1} \text{ bar}^{-1}$  (Table 1). For nanocomposite films a comparable reduction of oxygen permeability of 25 % and 31 % for  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Hec and C18-Hec was observed, respectively. This in turn suggests a similar dispersion quality of the nanofiller in the matrix given that the orientation of the filler does not differ drastically which was ruled out by small angle scattering (SAXS) experiments (Figure 3). SAXS patterns show an orientation of the platelets parallel to the film surfaces but the differences for both nanocomposites are negligible.

In summary, the morphology and dispersion quality of both composites is the same within experimental limits. Differences seen in the fire behavior therefore can be solely attributed to the different modifiers.

Table 1: Permeations and oxygen transmission reduction of PS-clay nanocomposite films (d:  $200 \mu\text{m} \pm 10 \mu\text{m}$ )

Sample	Content	Permeation	Reduction
	[wt%]	$[\text{cm}^3 \text{ 100 } \mu\text{m/m}^2 \text{ day bar}]$	[%]
PS	-	$1578 \pm 30$	-
PS- $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Hec	3	$1190 \pm 32$	25
PS-C18-Hec	3	$1092 \pm 37$	31

### 3.3. Thermal Properties and Flammability of the Clay Nanocomposites

TGA analysis was applied to study the decomposition of the nanofiller (Figure 4) in an oxidative and non-oxidative environment. The onset temperature of degradation ( $T_{0.1}$ ), herein defined as the temperature at which 10% degradation appears, for  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Hec is  $422 \text{ }^\circ\text{C}$  and  $494 \text{ }^\circ\text{C}$  in an oxidative and non-oxidative environment, respectively (The first mass loss of  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Hec may be assigned to the loss of co-adsorbed water.).[38]  $T_{0.1}$  of C18-Hec ( $335 \text{ }^\circ\text{C}$  and  $427 \text{ }^\circ\text{C}$ ) in comparison is  $87 \text{ }^\circ\text{C}$  and  $67 \text{ }^\circ\text{C}$  lower for air and nitrogen atmosphere, respectively,

and is related to the Hofmann elimination reaction of quaternary alkyl ammonium compounds at elevated temperatures.[11]

The decomposition behavior of polymers is directly related to polymer thermal volatilization kinetics and therefore on the testing atmosphere. Processing in a nitrogen atmosphere causes decomposition of polymers by thermal initiation via C-C bond scission at elevated temperatures while oxygen initiates a radical degradation chain reaction at lower temperatures.[30;31] The thermoxidative and thermal properties of PS and the nanocomposites were determined by TGA measurements under air and nitrogen (Figure 5). One can clearly see that the clay

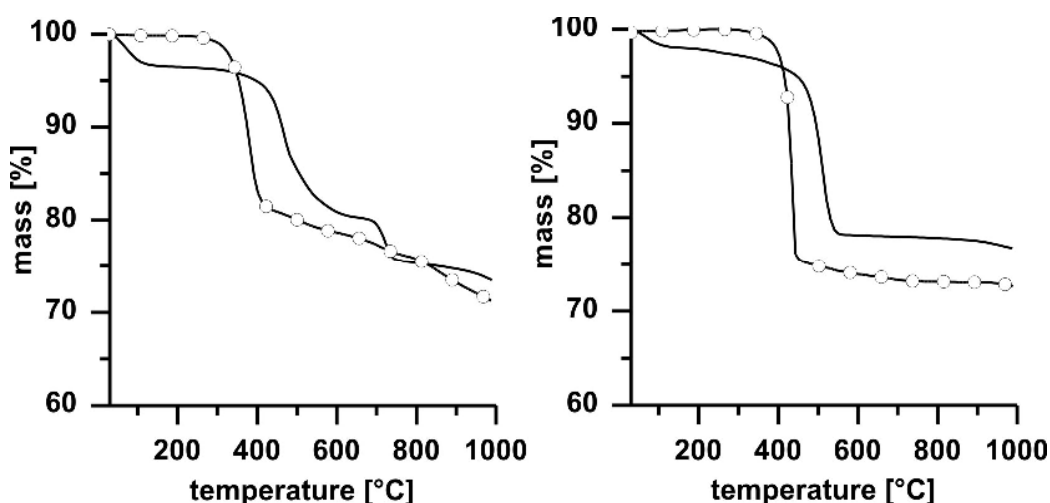


Figure 4: TGA data measured under air (left) and under nitrogen (right) of  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Hec (line) and C18-Hec (o).

nanocomposites measured under air have a slightly higher  $T_{0.1}$  compared to PS. The onset temperature, herein the temperature where 10% mass loss occurs, is shifted by 30 °C and 28 °C for  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Hec and C18-Hec, respectively, while the  $T_{0.5}$ , the temperature where 50% mass loss occurs, is increased by 27 °C and 30 °C, respectively. The mass loss rates of the nanocomposites both have a similar shape and the maxima were shifted by 31 °C each to higher temperatures compared to PS. This is explained by the clay barrier effect of the high aspect ratio nanofiller in the protective layer. As a result of this, the oxygen diffusion into the



polymer is hindered and leads to a depleted oxygen concentration in the molten polymer. Consequently a higher temperature is needed for volatilization. TGA under nitrogen induces an increase of 11 °C and 25 °C for  $T_{0.1}$  and of 20 °C and 26 °C for  $T_{0.5}$  for  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Hec and C18-Hec, respectively. This is in line with many published results that all show higher thermal stability for PS-clay-nanocomposites.[5;12;39-42] But the mass loss rates differ from each other. While the shape of the curves are similar, the maximum decomposition rate of PS- $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Hec nanocomposite is reduced by 0.7 %/°C and shifted by 10 °C to higher temperatures compared to PS. PS-C18-Hec nanocomposites showed only a reduction of the maximum by 0.1 %/°C and a shift by 21 °C. The shift is again attributed to the barrier effect of the high aspect ratio nanofiller in the protective layer retarding the diffusion of volatile compounds. Additionally, the reduction of the maximum of the PS- $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Hec nanocomposite may be addressed to the redox potential of the iron modifier which may act as a radical trap and therefore reduce the mass loss rate of the polymer. The residue at 700 °C is 3.4 %/ 2.9 % and 4.3 %/4.0 % for  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Hec and C18-Hec, respectively, and fairly equates the inorganic content of the used clay and indicates that a small amount of char is left.

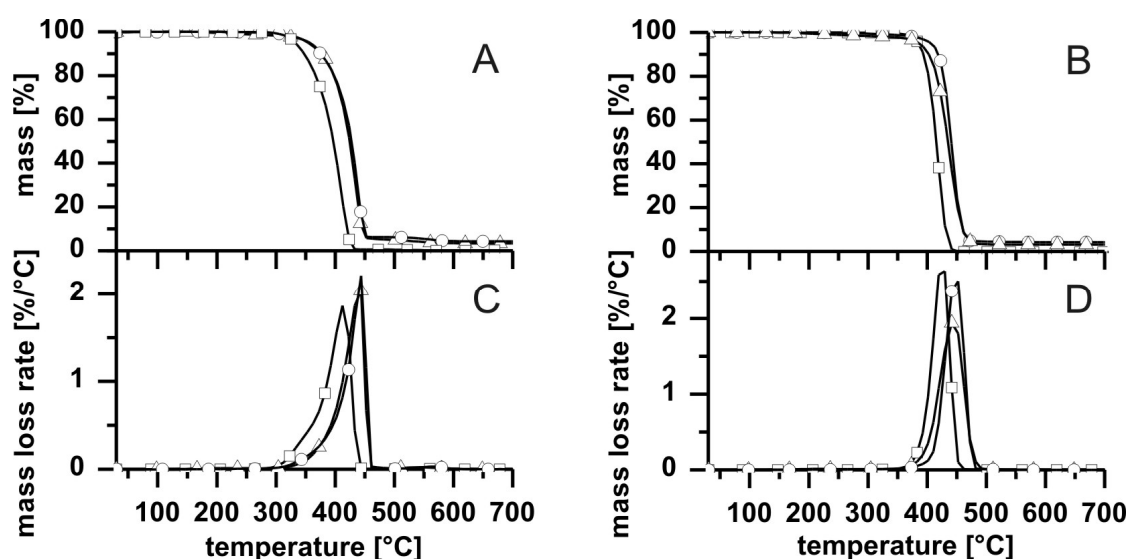


Figure 5: TGA data measured under air (A and C) and under nitrogen (B and D) of pure PS ( $\square$ ), PS- $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Hec nanocomposite ( $\Delta$ ) and PS-C18-Hec nanocomposite ( $\circ$ ).

As observed by many others before, clay fillers fail to significantly improve flame retardant indices other than HRR.[30;42] As expected, both  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Hec and C18-Hec nanocomposite improved LOI insignificantly by approximately 1 %.

The flame retardant properties were evaluated by cone calorimeter measurements (Figure 6) and are summarized in Table 2. As mentioned in the introduction, usually the time of ignition of polymer clay nanocomposites is reduced, the average mass loss rate (AMLR) and the peak of heat release rate (PHRR) is lowered and the total smoke produced (TSP) is increased.[43] PS-C18-Hec nanocomposites behave according to these established trends (Table 2). Similar to nanocomposites filled with melt-synthesized, large-aspect-ratio Li-hectorite-composites,[7] significant reductions of PHRR were found. For Li-hectorite-nanocomposites a reduction of the PHRR of 54% has been attributed to the large aspect ratio.[7] Here reductions of the PHRR of 51 % and 54 % for PS- $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Hec and PS-C18-Hec nanocomposites were found, respectively. While PHRR for the two differently modified fillers are similar, the burning behavior is quite different and some non-typical values are observed for PS- $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Hec. Aside the mentioned and expected reduction of PHRR, quite unusually all other figures show a reversed trend: AMLR ( $11.1 \text{ g s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ) is lowered,  $t_{\text{ig}}$  (84 s) is increased, and TSP ( $4415 \text{ m}^2 \text{ m}^{-2}$ ) is reduced as compared to PS. The observed reduction in TSP may be related to the presence of iron ions as previously suggested by Deng et al.,[44] however, without giving a particular reasoning. As already mentioned,  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  contrary to C18 is thermally stable und does not produce volatile fuels. Additionally, this modifier is redox active and may reversibly be oxidized. As indicated by TGA measurements, especially by the mass loss rate the iron modifier may act as a radical trap which may also contribute to the increased  $t_{\text{ig}}$ . [45] In a more systematic study, Zhu et al.[12] and Kong et al.[46] compared montmorillonites with varying Fe-content applied as fillers in nanocomposites. Both groups observed that iron ions included in the structure of montmorillonite improve thermal properties:

Zhu et al. modified four montmorillonites (synthetic clay Barasym SSM-100 (SSM) provided by the Clay Mineral Repository at the University of Missouri, iron content:

< 0.02 %; sodium-montmorillonite (MMT) supplied by Southern Clay Products, Inc., iron content: 4.2 %; PGV provided by Nanocor, Inc., iron content: 3.06 % and S-PGW, where accessory ironoxyhydroxides were selectively removed, iron content 3.00 %) with three different organocations (N,N-dimethyl-n-hexadecyl-(p-vinylbenzyl)-ammonium chloride (VB16); hydrogenated tallow dimethylbenzylammonium chloride (M2HTB) and stearyltributylphosphonium bromide (P18)) and prepared PS-clay nanocomposites by bulk polymerization. The variation of cations provided different dispersion qualities. Zhu et al. therefore compare nanocomposites obtained with the same modifier. The MMT composite with the iron-richest filler generally showed an enhanced thermal stability as indicated by both, TGA and cone data. For instance, PS-MMT-M2HTB at a filler content of 3 wt% increased  $T_{0.1}$  by 32 °C while the PHRR was reduced by 56 %. In comparison for the iron free composite PS-SMM-M2HTB increased  $T_{0.1}$  by 13 °C while the PHRR was reduced by 30%. However, all nanocomposites investigated by Zhu et al., including the samples modified with the more heat resistant P18, showed increased  $t_{ig}$  as compared to PS (35 s). For instance, for PS-MMT-P18  $t_{ig}$  was decreased to 25 s. Apparently, structural iron alone is incapable to increase  $t_{ig}$  as observed for PS-[Fe(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>-Hec.

Studies of other thermally more stable modifiers like benzimidazolium[39] and phosphonium halides [12;42] provided also an enhanced thermal stability of the nanocomposites (increased  $T_{0.1}$  and  $T_{0.5}$ , reduced PHRR) at the same filler content used in this study. However, for all modifications but for benzimidazolium increased  $t_{ig}$  were found. For the benzimidazolium-nanocomposite,  $t_{ig}$  increased slightly from  $52 \pm 1.2$  s to  $56 \pm 6.0$  s. The large error renders the reported improvement insignificant.

Manzi-Nshuti et al.[47] investigated polymer-clay nanocomposites (melt blended) of a sodium-montmorillonite modified with C14-alkyl-substituted ferrocenium and found a decreased  $t_{ig}$  of  $56 \pm 1.5$  s to  $35 \pm 1.3$  s. Apparently, the bare fact of redox capability of modifiers is not sufficient to warrant a significant improvement in  $t_{ig}$ .

Due to the poor dispersion quality the ferrocenium-nanocomposites, moreover, showed a rather limited reduction of the PHRR of 26 %.

In the light of the discussed literature data it is proposed that the favorable increase in  $t_{ig}$  observed for PS- $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Hec might be attributed to the combination of thermal stability and the particular level of the redox-potential of  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  ( $E^0 = 0.96 \text{ V}$ ) rendering it an efficient radical trapping modifier.

The Fire Growth Rate Index as defined by  $\text{PHRR}/t_{ig}$  (FIGRA, Table 2), is an indicator for the fire spread rate and the size of fire.[48] It is assumed that the higher the value of FIGRA the faster the flame spread and growth will be. Both fillers reduced the FIGRA as compared to neat PS. Mainly due to the increased  $t_{ig}$ , the PS- $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Hec, moreover, performed significantly better than PS-C18-Hec.

The Maximum Average Rate of Heat Emission (MARHE, Table 2) is a measure for the propensity of fire development under real scale conditions.[49] The PS- $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Hec and the PS-C18-Hec nanocomposites show reduced values of  $301 \pm 3 \text{ kW/m}^2$  and  $239 \pm 1 \text{ kW/m}^2$ , respectively, compared to PS ( $461 \pm 9 \text{ kW/m}^2$ ).

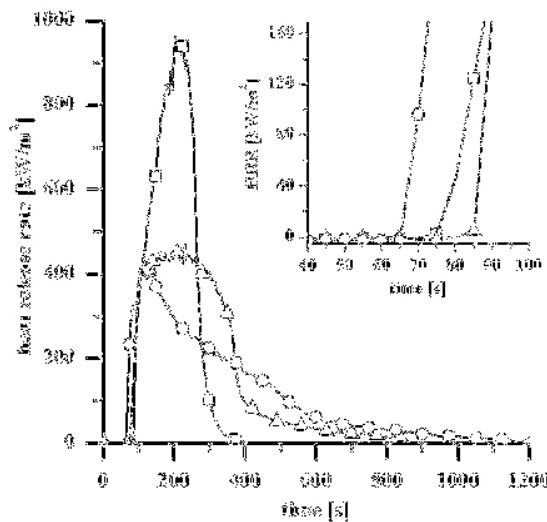


Figure 6: Heat release rate for PS ( $\square$ ), the PS- $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Hec nanocomposite ( $\Delta$ ) and the PS-C18-Hec nanocomposite ( $\circ$ ).

The outperformance of PS-C18-Hec over PS-[Fe(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>-Hec might be related to the better char formation of the first as will be discussed later.

The PS-[Fe(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>-Hec nanocomposite showed a residue amount of  $3.0 \pm 0.2$  g which fairly equates the inorganic content of the nanocomposites and indicates little to none char formation whereas PS-C18-Hec nanocomposites showed a slightly higher residue amount of  $3.8 \pm 1.0$  g (Table 2, Figure 7). The char formation directly influences the amount of fuel released and is consequently related to the total heat release (THR). While the insignificant reduction of THR of the PS-[Fe(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>-Hec nanocomposite is attributed to the reduced polymer content, the significant reduction of THR of PS-C18-Hec nanocomposite additionally is due to char formation. Charring is also reflected in the shape of the heat release curves. During the burning tests an intumescent behavior was monitored for both nanocomposites. Expansion ratios could, however, not be determined because the char blow up was instable and eventually the char sagged down during burn out. Comparing the two modifiers, differences in char stability were observed. During burning tests the char of PS-[Fe(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>-Hec nanocomposites bursted with concomitant release of volatile fuels while PS-C18-Hec nanocomposites formed a continuous carbonaceous clay-reinforced char. As reported by several research groups C18-Hec forms acid sites during decomposition of octadecylammonium and catalyzes char formation[50-52] which in contrast may be not possible for-[Fe(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>-Hec explaining char instability. In consequence, PS-C18-Hec nanocomposites display a peak and a sloping curve in heat release, while PS-[Fe(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>-Hec nanocomposites show a plateau (Figure 6). Consequently, the heat shielding and gas barrier properties of C18-Hec most likely is superior to [Fe(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>-Hec.

In summary, various fire indices (FIGRA, MARHE, PHRR, LOI, residue amount) indicated that the fire performance of both nanocomposites is improved due to the formation of a protective layer during combustion. The effect of this layer is amplified by a preferred orientation of the large aspect ratio platelets induced by the shear forces applied during melt pressing of samples (Figure 3). On the one

Table 2: Cone Calorimeter data for PS and the PS-clay nanocomposites.

Sample	PHRR [kW/m <sup>2</sup> ]	Δ PHRR [%]	THR [MJ/m <sup>2</sup> ]	TSP [m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> ]	AMLR [g/s m <sup>2</sup> ]	Residue [g]	t <sub>ig</sub> [s]	t <sub>PHRR</sub> [s]	MARHE [kW/m <sup>2</sup> ]	FIGRA [kW/m <sup>2</sup> s]	LOI [%] ±0.2 [%]
PS	944 ± 26	-	134.8 ± 0	5017 ± 114	26.1 ± 0.8	0	76 ± 3	205 ± 0	461 ± 9	12.5 ± 0.5	18.7
PS- [Fe(bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> - Hec	460 ± 13	51	132.4 ± 1.4	4415 ± 25	11.1 ± 0.8	3.0 ± 0.2	84 ± 1	213 ± 25	301 ± 3	5.5 ± 0.2	19.8
PS-C18- Hec	437 ± 5	54	125.1 ± 4.9	5127 ± 504	7.1 ± 0.2	3.8 ± 1.1	66 ± 1	123 ± 11	239 ± 1	6.7 ± 0	19.7

<sup>a</sup>Heat flux 35 kW/m<sup>2</sup>; PHRR, peak of heat release; THR, total heat release; TSP, total smoke produced; AMLR, average mass loss rate; t<sub>ig</sub>, time of ignition; t<sub>PHRR</sub>, time of PHRR; MARHE, Maximum Average Rate of Heat Emission; FIGRA, Fire Growth Rate Index; LOI, Limiting Oxygen Index.

hand this layer acts as gas barrier and retards the release of volatile gases. Consequently, the flame temperature is reduced and burning time prolonged. On the other hand the heat shielding properties of the protective layer on the surface of the sample limited the heat transfer to the substrate and slowed down the thermal degradation of the polymer. Consequently less volatile gases are produced and released to the flame leading to a reduced mass loss rate of the samples.

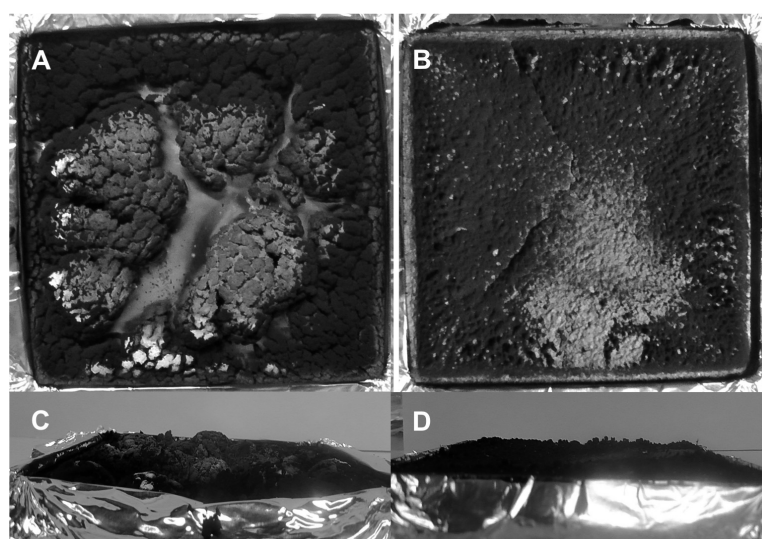


Figure 7: Photographs of the char after the cone calorimeter burning tests from, A) PS- $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Hec nanocomposite and B) PS-C18-Hec nanocomposite (top view) and side view in C and D, respectively.

#### 4. Conclusion

A synthetic Na-fluorohectorite was organically modified ( $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  and C18) and then used to synthesize PS clay nanocomposites. The nanocomposites both showed enhanced gas barrier, thermal and fire properties. But the PS- $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Hec nanocomposites indicated an increased  $t_{\text{ig}}$  and a reduced TSP never reported before for high aspect ratio nanofillers. The improved performance may be directly related to the thermal stability and the redox properties of  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ . While  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Hec shows a good fire performance, char forming properties should be improved in future work to maximize the flame retardancy potential.

## Acknowledgments

The authors would like to thank Lena Geiling (Anorganische Chemie I) for the electron microscopy pictures. The financial support from the German Research Foundation, in the frame of the Collaborative Research Center (SFB 840, B3): "From particulate nanosystems to mesotechnology" is highly acknowledged.

## References

- [1] Morgan AB, Wilkie CA. Flame retardant polymer nanocomposites. Hoboken, NJ: Wiley-Interscience; 2007.
- [2] Morgan AB. Flame retarded polymer layered silicate nanocomposites: a review of commercial and open literature systems. *Polym Adv Technol* 2006;17(4):206-17.
- [3] Shaw SD, Blum A, Weber R, Kannan K, Rich D, Lucas D, et al. Halogenated Flame Retardants: Do the Fire Safety Benefits Justify the Risks? *Rev Environ Health* 2010;25(4):261-305.
- [4] Dujkova Z, Merinska D, Slouf M. Fire retardation of polystyrene/clay nanocomposites: Initial study on synergy effect. *J Thermoplast Compos Mater* 2013;26(9):1278-86.
- [5] Schütz MR, Kalo H, Lunkenbein T, Gröschel AH, Müller AH, Wilkie CA, et al. Shear stiff, surface modified, mica-like nanoplatelets: a novel filler for polymer nanocomposites. *J Mater Chem* 2011;21(32):12110-6.
- [6] Manias E. Nanocomposites: Stiffer by design. *Nat Mater* 2007;6(1):9-11.
- [7] Schütz MR, Kalo H, Lunkenbein T, Breu J, Wilkie CA. Intumescent-like behavior of polystyrene synthetic clay nanocomposites. *Polymer* 2011;52(15):3288-94.
- [8] Ziadeh M, Fischer B, Schmid J, Altstaedt V, Breu J. On the importance of specific interface area in clay nanocomposites of PMMA filled with synthetic nano-mica. *Polymer* 2014;55(16):3770-81.
- [9] Hausner J, Ziadeh M, Fischer B, Kalo H, Schmid J, Kunz R, et al. Transfer batch blending, an innovative solvent/solid assisted method for



- melt compounding to achieve good dispersion quality for polymer-clay-nanocomposites. *Compos Sci Technol* 2015;114:34-41.
- [10] VanderHart DL, Asano A, Gilman JW. Solid-State NMR Investigation of Paramagnetic Nylon-6 Clay Nanocomposites. 2. Measurement of Clay Dispersion, Crystal Stratification, and Stability of Organic Modifiers. *Chem Mater* 2001;13(10):3796-809.
- [11] Xie W, Gao Z, Pan WP, Hunter D, Singh A, Vaia R. Thermal Degradation Chemistry of Alkyl Quaternary Ammonium Montmorillonite. *Chem Mater* 2001;13(9):2979-90.
- [12] Zhu J, Uhl FM, Morgan AB, Wilkie CA. Studies on the Mechanism by Which the Formation of Nanocomposites Enhances Thermal Stability. *Chem Mater* 2001;13(12):4649-54.
- [13] Mauroy H, Plivelic TS, Hansen EL, Fossum JO, Helgesen G, Knudsen KD. Effect of Clay Surface Charge on the Emerging Properties of Polystyrene-Organoclay Nanocomposites. *The Journal of Physical Chemistry C* 2013;117(38):19656-63.
- [14] Majoni S. Thermal and flammability study of polystyrene composites containing magnesium-aluminum layered double hydroxide (MgAl-C16 LDH), and an organophosphate. *J Therm Anal Calorim* 2015;120(2):1435-43.
- [15] Qiu S, Hu W, Yu B, Yuan B, Zhu Y, Jiang S, et al. Effect of Functionalized Graphene Oxide with Organophosphorus Oligomer on the Thermal and Mechanical Properties and Fire Safety of Polystyrene. *Ind Eng Chem Res* 2015;54(13):3309-19.
- [16] Dittrich B, Wartig KA, Hofmann D, Mülhaupt R, Scharrel B. Flame retardancy through carbon nanomaterials: Carbon black, multiwall nanotubes, expanded graphite, multi-layer graphene and graphene in polypropylene. *Polym Degrad Stabil* 2013;98(8):1495-505.
- [17] Laachachi A, Leroy E, Cochez M, Ferriol M, Lopez Cuesta JM. Use of oxide nanoparticles and organoclays to improve thermal stability and fire

- retardancy of poly(methyl methacrylate). *Polym Degrad Stabil* 2005;89(2):344-52.
- [18] Lu H, Wilkie CA, Ding M, Song L. Flammability performance of poly(vinyl alcohol) nanocomposites with zirconium phosphate and layered silicates. *Polym Degrad Stabil* 2011;96(7):1219-24.
- [19] Morgan AB, Chu LL, Harris JD. A flammability performance comparison between synthetic and natural clays in polystyrene nanocomposites. *Fire Mater* 2005;29(4):213-29.
- [20] ScharTEL B, Weiss A, Mohr F, Kleemeier M, Hartwig A, Braun U. Flame retarded epoxy resins by adding layered silicate in combination with the conventional protection-layer-building flame retardants melamine borate and ammonium polyphosphate. *J Appl Polym Sci* 2010;118(2):1134-43.
- [21] ScharTEL B, Knoll U, Hartwig A, Pütz D. Phosphonium-modified layered silicate epoxy resins nanocomposites and their combinations with ATH and organo-phosphorus fire retardants. *Polym Adv Technol* 2006;17(4):281-93.
- [22] Hartwig A, Pütz D, ScharTEL B, Bartholmai M, Wendschuh-Josties M. Combustion Behavior of Epoxide Based Nanocomposites with Ammonium and Phosphonium Bentonites. *Macromol Chem Phys* 2003;204(18):2247-57.
- [23] Hsieh TH, Ho KS, Bi HT, Hung JK, Han YK, Yang SS, et al. Preparation and thermal and thermo-oxidative stability of vinylidene chloride-co-vinyl chloride copolymer/synthetic hectorite nanocomposites. *J Appl Polym Sci* 2009;113(5):3171-80.
- [24] Kashiwagi T, Grulke E, Hilding J, Groth K, Harris R, Butler K, et al. Thermal and flammability properties of polypropylene/carbon nanotube nanocomposites. *Polymer* 2004;45(12):4227-39.
- [25] Nawani P, Desai P, Lundwall M, Gelfer MY, Hsiao BS, Rafailovich M, et al. Polymer nanocomposites based on transition metal ion modified organoclays. *Polymer* 2007;48(3):827-40.

- 
- [26] Sheng F, Tang XZ, Zhang S, Ding X, Yu ZZ, Qiu Z. Flame retardancy of polyamide 66 nanocomposites with thermally stable organoclay. *Polym Adv Technol* 2012;23(2):137-42.
- [27] Zanetti M, Camino G, Mülhaupt R. Combustion behavior of EVA/fluorohectorite nanocomposites. *Polym Degrad Stabil* 2001;74(3):413-7.
- [28] Wang D, Jang SS, Zhang J, Zheng X, Chigwada G, Jiang D, et al. Fire Retardancy of Polystyrene - Hectorite Nanocomposites. In: Le Bras M, Wilkie CA, Bourbigot S, editors. *Fire Retardancy of Polymers: New Applications of Mineral Fillers*. The Royal Society of Chemistry; 2005. p. 126-38.
- [29] Jang BN, Wilkie CA. The thermal degradation of polystyrene nanocomposite. *Polymer* 2005;46(9):2933-42.
- [30] Fina A, Camino G. Ignition mechanisms in polymers and polymer nanocomposites. *Polym Adv Technol* 2011;22(7):1147-55.
- [31] Fina A, Cuttica F, Camino G. Ignition of polypropylene/montmorillonite nanocomposites. *Polym Degrad Stabil* 2012;97(12):2619-26.
- [32] Stöter M, Kunz DA, Schmidt M, Hirsemann D, Kalo H, Putz B, et al. Nanoplatelets of Sodium Hectorite Showing Aspect Ratios of  $\approx 20000$  and Superior Purity. *Langmuir* 2013;29(4):1280-5.
- [33] Sato H, Tominaga T. Mössbauer Studies of the Thermal Decomposition of Tris(2,2'-bipyridine)iron(II) Chloride and the Structures of the Isomers of 2,2'-Bipyridineiron(II) Chloride. *Bull Chem Soc Jpn* 1976;49(3):697-700.
- [34] Stöter M, Rosenfeldt S, Breu J. Tunable Exfoliation of Synthetic Clays. *Annu Rev Mater Res* 2015;45:129-51.
- [35] Kunz DA, Max E, Weinkamer R, Lunkenbein T, Breu J, Fery A. Deformation Measurements on Thin Clay Tactoids. *Small* 2009;5(16):1816-20.

- [36] Kunz DA, Erath J, Kluge D, Thurn H, Putz B, Fery A, et al. In-Plane Modulus of Singular 2:1 Clay Lamellae Applying a Simple Wrinkling Technique. *ACS Appl Mater Inter* 2013;5(12):5851-5.
- [37] DeRocher JP, Gettelfinger BT, Wang J, Nuxoll EE, Cussler EL. Barrier membranes with different sizes of aligned flakes. *J Membrane Sci* 2005;254(1-2):21-30.
- [38] Nazir R, Mazhar M, Wakeel T, Akhtar M, Siddique M, Nadeem M, et al. Pyrolysis mechanism of trisbipyridineiron(II) chloride to iron nanoparticles. *J Therm Anal Calorim* 2012;110(2):707-13.
- [39] Costache MC, Heidecker MJ, Manias E, Gupta RK, Wilkie CA. Benzimidazolium surfactants for modification of clays for use with styrenic polymers. *Polym Degrad Stabil* 2007;92(10):1753-62.
- [40] Kong Q, Hu Y, Song L, Wang Y, Chen Z, Fan W. Influence of Fe-MMT on crosslinking and thermal degradation in silicone rubber/clay nanocomposites. *Polym Adv Technol* 2006;17(6):463-7.
- [41] Liu H, Kong Q, Cheng Y, Cao G. Thermal Decomposition Kinetics of High Impact Polystyrene/Organo Fe-montmorillonite Nanocomposites. *Chin J Chem* 2012;30(7):1594-600.
- [42] Zhu J, Morgan AB, Lamelas FJ, Wilkie CA. Fire Properties of Polystyrene-Clay Nanocomposites. *Chem Mater* 2001 Oct 1;13(10):3774-80.
- [43] Kiliaris P, Papaspyrides CD. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy. *Prog Polym Sci* 2010;35(7):902-58.
- [44] Deng C, Zhao J, Deng CL, Lv Q, Chen L, Wang YZ. Effect of two types of iron MMTs on the flame retardation of LDPE composite. *Polym Degrad Stabil* 2014;103:1-10.

- 
- [45] Carvalho HWP, Santilli CV, Briois V, Pulcinelli SH. Polymer-clay nanocomposites thermal stability: experimental evidence of the radical trapping effect. *RSC Adv* 2013;3(45):22830-3.
- [46] Kong Q, Hu Y, Song L, Yi C. Synergistic flammability and thermal stability of polypropylene/aluminum trihydroxide/Fe-montmorillonite nanocomposites. *Polym Adv Technol* 2009;20(4):404-9.
- [47] Manzi-Nshuti C, Wilkie CA. Ferrocene and ferrocenium modified clays and their styrene and EVA composites. *Polym Degrad Stabil* 2007;92(10):1803-12.
- [48] Morgan AB, Bundy M. Cone calorimeter analysis of UL-94 V-rated plastics. *Fire Mater* 2007;31(4):257-83.
- [49] Kruger HJ, Focke WW, Mhike W, Taute A, Roberson A, Ofosu O. Cone calorimeter study of polyethylene flame retarded with expandable graphite and intumescent fire-retardant additives. *Journal of Fire Sciences* 2014;32(6):498-517.
- [50] Gilman JW, Harris RH, Shields JR, Kashiwagi T, Morgan AB. A study of the flammability reduction mechanism of polystyrene-layered silicate nanocomposite: layered silicate reinforced carbonaceous char. *Polym Adv Technol* 2006;17(4):263-71.
- [51] Song R, Wang Z, Meng X, Zhang B, Tang T. Influences of catalysis and dispersion of organically modified montmorillonite on flame retardancy of polypropylene nanocomposites. *J Appl Polym Sci* 2007;106(5):3488-94.
- [52] Wang Z, Du X, Yu H, Jiang Z, Liu J, Tang T. Mechanism on flame retardancy of polystyrene/clay composites-The effect of surfactants and aggregate state of organoclay. *Polymer* 2009;50(24):5794-802.



## 6. Quellen

- [1.] M. Alexandre, P. Dubois, *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2000**, 28 1-63.
- [2.] <http://ocsial.com/en/application/nanocomposites/>. 6-8-2015.
- [3.] A. Alonso, J. Macanas, G. L. Davies, Y. K. Gunko, M. Munoz, D. N. Muraviev, in *Advances in Nanocomposite Technology*, InTech, **2011**, p. pp. 175-200.
- [4.] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J.Polym.Sci.A Polym.Chem.* **1993**, 31 983-986.
- [5.] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J.Mater.Res.* **1993**, 8 1185-1189.
- [6.] A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J.Mater.Res.* **1993**, 8 1179-1184.
- [7.] T. Seyidoglu, U. Yilmazer, *J.Appl.Polym.Sci.* **2013**, 127 1257-1267.
- [8.] B. Fischer, M. Ziadeh, A. Pfaff, J. Breu, V. Altstadt, *Polymer* **2012**, 53 3230-3237.
- [9.] M. Ziadeh, B. Fischer, J. Schmid, V. Altstädt, J. Breu, *Polymer* **2014**, 55 3770-3781.
- [10.] C. Deng, J. Zhao, C. L. Deng, Q. Lv, L. Chen, Y. Z. Wang, *Polym.Degrad.Stabil.* **2014**, 103 1-10.
- [11.] Q. Kong, Y. Hu, L. Song, Y. Wang, Z. Chen, W. Fan, *Polym.Adv.Technol.* **2006**, 17 463-467.
- [12.] M. R. Schütz, H. Kalo, T. Lunkenbein, A. H. Groschel, A. H. E. Muller, C. A. Wilkie, J. Breu, *J.Mater.Chem.* **2011**, 21 12110-12116.

- [13.] D. A. Kunz, J. Schmid, P. Feicht, J. Erath, A. Fery, J. Breu, *Acs Nano* **2013**, 7 4275-4280.
- [14.] R. Cook, Y. Chen, G. W. Beall, *ACS Appl.Mater.Inter.* **2015**, 7 10915-10919.
- [15.] J. J. Decker, K. P. Meyers, D. R. Paul, D. A. Schiraldi, A. Hiltner, S. Nazarenko, *Polymer* **2015**, 61 42-54.
- [16.] J. Breu, W. Seidl, A. Stoll, *Z.Anorg.Allg.Chem.* **2003**, 629 503-515.
- [17.] E. Ferrage, B. Lanson, B. A. Sakharov, N. Geoffroy, E. Jacquot, V. A. Drits, *Amer.Mineral.* **2007**, 92 1731-1743.
- [18.] D. A. Laird, *Appl.Clay Sci.* **2006**, 34 74-87.
- [19.] J. Breu, W. Seidl, J. Senker, *Z.Anorg.Allg.Chem.* **2004**, 630 80-90.
- [20.] H. Kalo, W. Milius, J. Breu, *RSC Adv.* **2012**, 2 8452-8459.
- [21.] S. Hamidouche, O. Bouras, F. Zermane, B. Cheknane, M. Houari, J. Debord, M. Harel, J. C. Bollinger, M. Baudu, *Chem.Eng.J.* **2015**, 279 964-972.
- [22.] *Tonminerale und Tone*, (Eds.: K. Jasmund, G. Lagaly) Steinkopff Verlag, Darmstadt **1993**.
- [23.] J. Breu, W. Seidl, A. J. Stoll, K. G. Lange, T. U. Probst, *Chem.Mater.* **2001**, 13 4213-4220.
- [24.] H. Kalo, M. W. Möller, M. Ziadeh, D. Dolejs, J. Breu, *Appl.Clay Sci.* **2010**, 48 39-45.
- [25.] H. Kalo, M. W. Möller, D. A. Kunz, J. Breu, *Nanoscale* **2012**, 4 5633-5639.
- [26.] M. Stöter, D. A. Kunz, M. Schmidt, D. Hirsemann, H. Kalo, B. Putz, J. Senker, J. Breu, *Langmuir* **2013**, 29 1280-1285.



- [27.] H. Kalo, W. Milius, M. Bräu, J. Breu, *J.Solid State Chem.* **2013**, 198 57-64.
- [28.] M. W. Möller, U. A. Handge, D. A. Kunz, T. Lunkenbein, V. Altstädt, J. Breu, *Acs Nano* **2010**, 4 717-724.
- [29.] M. Stöter, B. Biersack, N. Reimer, M. Herling, N. Stock, R. Schobert, J. Breu, *Chem.Mater.* **2014**, 26 5412-5419.
- [30.] M. Stöter, B. Biersack, S. Rosenfeldt, M. J. Leidl, H. Kalo, R. Schobert, H. Yersin, G. A. Ozin, S. Förster, J. Breu, *Angew.Chem.Int.Ed.* **2015**, 54 4963-4967.
- [31.] M. Ziadeh, S. Weiss, B. Fischer, S. Förster, V. Altstädt, A. H. Müller, J. Breu, *J.Colloid.Interf.Sci.* **2014**, 425 143-151.
- [32.] D. A. Kunz, T. Lunkenbein, S. Sommer, A. Nennemann, J. Breu, *Adv Mater* **2012**, 24 2142-2147.
- [33.] M. R. Schütz, H. Kalo, T. Lunkenbein, J. Breu, C. A. Wilkie, *Polymer* **2011**, 52 3288-3294.
- [34.] M. Ziadeh, B. Chwalka, H. Kalo, M. R. Schütz, J. Breu, *Clay Miner.* **2012**, 47 341-353.
- [35.] D. A. Kunz, E. Max, R. Weinkamer, T. Lunkenbein, J. Breu, A. Fery, *Small* **2009**, 5 1816-1820.
- [36.] D. A. Kunz, J. Erath, D. Kluge, H. Thurn, B. Putz, A. Fery, J. Breu, *ACS Appl.Mater.Inter.* **2013**, 5 5851-5855.
- [37.] *Handbook of Clay Science*, 1 ed. (Eds.: F. Bergaya, B. K. G. Theng, G. Lagaly) Elsevier Ltd, Amsterdam **2006**.
- [38.] J. C. Huang, Z. K. Zhu, J. Yin, X. F. Qian, Y. Y. Sun, *Polymer* **2001**, 42 873-877.
- [39.] H. Zou, W. Xu, Q. Zhang, Q. Fu, *J.Appl.Polym.Sci.* **2006**, 99 1724-1731.

- [40.] W. Xie, Z. Gao, W. P. Pan, D. Hunter, A. Singh, R. Vaia, *Chem.Mater.* **2001**, *13* 2979-2990.
- [41.] A. I. Alateyah, H. Dhakal, Z. Zhang, *Adv Polym Tech* **2013**, *32* .
- [42.] M. Albdiry, B. Yousif, H. Ku, K. Lau, *J.Compos.Mater.* **2013**, *47* 1093-1115.
- [43.] J. Karger-Kocsis, A. Kmetty, L. Lendvai, S. X. Drakopoulos, T. Barany, *Materials* **2015**, *8* 72-95.
- [44.] A. Olad, in *Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites* Ed.: B. Reddy), InTech, **2011**, p. pp. 113-138.
- [45.] N. Sheng, M. C. Boyce, D. M. Parks, G. C. Rutledge, J. I. Abes, R. E. Cohen, *Polymer* **2004**, *45* 487-506.
- [46.] Z. Wu, C. Zhou, R. Qi, H. Zhang, *J.Appl.Polym.Sci* **2002**, *83* 2403-2410.
- [47.] <https://www.test.de/Rauchmelder-Rechtzeitig-aufwachen-1063379-1063410/> . 26-8-2015.
- [48.] <https://www.test.de/Rauchmelder-Rechtzeitig-aufwachen-1063379-1063408/> . 26-8-2015.
- [49.] <http://www.flameretardants-online.com/web/de/home/index.htm> . 26-8-2015.
- [50.] B. Schartel, T. R. Hull, *Fire Mater.* **2007**, *31* 327-354.
- [51.] G. Grause, D. Karakita, J. Ishibashi, T. Kameda, T. Bhaskar, T. Yoshioka, *Polym.Degrad.Stabil.* **2013**, *98* 306-315.
- [52.] S. Mansour, J. Asaad, S. Abd-El-Messieh, *J.Appl.Polym.Sci.* **2006**, *102* 1356-1365.
- [53.] E. N. Kalali, S. De Juan, X. Wang, S. Nie, R. Wang, D. Y. Wang, *J.Therm.Anal.Calorim.* **2015**, *121* 619-626.

- [54.] K. Lu, L. Ye, Q. Liang, Y. Li, *Polym.Composites* **2015**, 36 1258-1265.
- [55.] M. Hou, W. Liu, Q. Su, Y. Liu, *Polym.J.* **2007**, 39 696-702.
- [56.] D. Price, K. Pyrah, T. R. Hull, G. J. Milnes, J. R. Ebdon, B. J. Hunt, P. Joseph, C. S. Konkel, *Polym.Degrad.Stabil.* **2001**, 74 441-447.
- [57.] F. Zhang, W. Sun, Y. Wang, B. Liu, *J.Appl.Polym.Sci.* **2015**, 132 .
- [58.] Z. Zheng, T. Yang, B. Wang, B. Qu, H. Wang, *Polym.Inter.* **2015**, 64 1275-1288.
- [59.] *Flame Retardant Polymer Nanocomposites*, (Eds.: A. B. Morgan, C. A. Wilkie) Wiley, Hoboken, New Jersey **2007**.
- [60.] J. W. Gilman, R. H. Harris, J. R. Shields, T. Kashiwagi, A. B. Morgan, *Polym.Adv.Technol.* **2006**, 17 263-271.
- [61.] [http://www.nist.gov/el/facilities\\_instruments/conecal.cfm](http://www.nist.gov/el/facilities_instruments/conecal.cfm) . 27-8-2015.
- [62.] M. Bieligmeyer, S. M. Taheri, I. German, C. Boisson, C. Probst, W. Milius, V. Altstädt, J. Breu, H. W. Schmidt, F. D'Agosto, S. Förster, *J.Am.Chem.Soc.* **2012**, 134 18157-18160.
- [63.] W. Xie, R. C. Xie, W. P. Pan, D. Hunter, B. Koene, L. S. Tan, R. Vaia, *Chem.Mater.* **2002**, 14 4837-4845.
- [64.] J. Liu, M. Fu, M. Jing, Q. Li, *Polym.Adv.Technol.* **2013**, 24 273-281.
- [65.] Z. Wang, X. Du, H. Yu, Z. Jiang, J. Liu, T. Tang, *Polymer* **2009**, 50 5794-5802.
- [66.] M. C. Costache, M. J. Heidecker, E. Manias, R. K. Gupta, C. A. Wilkie, *Polym.Degrad.Stabil.* **2007**, 92 1753-1762.
- [67.] J. Zhu, A. B. Morgan, F. J. Lamelas, C. A. Wilkie, *Chem.Mater.* **2001**, 13 3774-3780.

- [68.] D. J. A. De Ridder, K. Goubitz, V. Brodski, R. Peschar, H. Schenk, *Helv.Chim.Acta* **2004**, 87 1894-1905.
- [69.] X. M. Li, S. S. Feng, F. Wang, Q. Ma, M. L. Zhu, *Acta Crystallogr.E* **2010**, 66 O239-U3160.
- [70.] V. Brodski, R. Peschar, H. Schenk, A. Brinkmann, E. R. H. van Eck, A. P. M. Kentgens, *J.Phys.Chem.C* **2008**, 112 12515-12523.
- [71.] J. Janczak, G. J. Perpetuo, *Acta Cryst.C* **2002**, 58 455-459.
- [72.] J. Zhu, F. M. Uhl, A. B. Morgan, C. A. Wilkie, *Chem.Mater.* **2001**, 13 4649-4654.

## 7. Publikationen/Manuskripte und Posterbeiträge

### **Publikationen:**

**J. Hausner**, C. Butterhof, T. Martin, W. Milius, J. Breu, Z.Anorg.Allg.Chem., **2014**, 640, 2871-2875.

**J. Hausner**, M. Ziadeh, B. Fischer, H. Kalo, J. Schmid, R. Kunz, V. Altstädt, J. Breu, J.Comp.Sci.Tech., **2015**, 114, 34-41.

**J. Hausner**, B. Fischer, M. Stöter, A. Edenharter, J. Schmid, R. Kunz, S. Rosenfeldt, V. Altstädt, J. Breu, Polym.Degrad.Stabil., **2016**, 128, 141-148.

.

### **Weitere Publikation:**

Im Rahmen dieser Arbeit entstand eine weitere Publikation, die nicht Bestandteil dieser kumulativen Dissertation ist:

B. Diar-Bakerly, **J. Hausner**, H. Kalo, A. Edenharter, M. Ziadeh, G. Beyer, J. Breu, Proceedings of the 25th Annual Conference on Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials **2014**, 59-66 (Day 2).

### **Posterbeiträge:**

**J. Hausner**, M. Ziadeh, B. Fischer, H. Kalo, J. Schmid, R. Kunz, V. Altstädt, J. Breu, Bayreuther Polymersymposium, **2015**



## 8. Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei meinem Betreuer Prof. Dr. Josef Breu für die Bereitstellung des interessanten Themas, der sehr guten Ausstattung am Lehrstuhl, der sehr guten Betreuung, sowie den oft intensiven und meist zielführenden Diskussionen bedanken. Danke für das entgegengebrachte Vertrauen.

Dr. Wolfgang Milius danke ich für seine vielseitige Unterstützung. Er war stets zur Stelle und hilfsbereit, als ich Fragen kristallographischer und chemischer Art hatte.

Großer Dank gilt auch meinen langjährigen Laborkollegen Dr. Hussein Kalo und Matthias Stöter, sowie Matthias Daab, der in den letzten Zügen meiner Arbeit zu unserer Laborgemeinschaft gestoßen ist, für die stets lockere und teils lustige Atmosphäre im Labor aber auch für die qualitativen Diskussionen rund um die Thematik Schichtsilicate und vieles mehr.

Ein spezieller Dank geht an Lena Geiling, Dr. Christian Butterhof, meinem langjährigen Sozium, und Thomas Martin, die stets ein offenes Ohr für Probleme jeglicher Art hatten und immer für ein Späßchen gut waren.

Desweiteren möchte ich mich für die großartige Diskussionsbereitschaft in wissenschaftlichen Fragen, sowie ab und an darüber hinaus beim ganzen Lehrstuhl AC I und hier insbesondere bei Matthias Stöter, Dr. Hussein Kalo, Sebastian Koch, Dr. Wolfgang Milius, Dr. Christian Butterhof, Thomas Martin, Dr. Mazen Ziadeh, Martin Schieder, Jasmin Schmid, Patrick Feicht, Carina Bojer, Bernd Putz und Lena Geiling bedanken.

Weiterhin danke ich allen technischen Angestellten Lena Geiling, Bernd Putz, Dieter Will, Florian Puchtler, Beate Bojer und Sonja Lutschinger für die stets prompt durchgeführten Messungen und das offene Ohr bei chemisch prozesstechnischen Problemen, sowie den drei Sekretärinnen, Petra Seidler, Iris Raithel und Sieglinde Hörath für die Hilfe mit den zahlreichen Formularen und vielem mehr.

Außerdem danke ich der Mechanik- und der Glaswerkstatt der Universität Bayreuth für ihre tatkräftige Unterstützung beim Bau und Reparieren von diversen Geräten.

Bedanken möchte ich mich auch bei den diskussionsfreudigen und engagierten Kooperationspartnern:

Universität Bayreuth, Polymer Werkstoffe (Volker Altstädt, Bianca Fischer) für die Messung der mechanischen Kenndaten.

Universität Bayreuth, Anorganische Chemie III (Prof. Dr. Jürgen Senker, Thomas Wittmann, Nadine Popp, Paul Niemietz, Beate Bojer) für die NMR Messungen und vieles mehr.

Mein größter Dank gilt meinen Eltern, die mir stets das nötige Vertrauen und die Unterstützung während der gesamten Ausbildung zukommen ließen. Dafür ein herzliches **Vergelt's Gott**.



## **9. Erklärung des Verfassers**

Hiermit erkläre ich mich damit einverstanden, dass die elektronische Fassung meiner Dissertation unter Wahrung meiner Urheberrechte und des Datenschutzes einer gesonderten Überprüfung hinsichtlich der eigenständigen Anfertigung der Dissertation unterzogen werden kann.

Hiermit erkläre ich eidesstattlich, dass ich die Dissertation selbstständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich habe die Dissertation nicht bereits zur Erlangung eines akademischen Grades anderweitig eingereicht und habe auch nicht bereits diese oder eine gleichartige Doktorprüfung endgültig nicht bestanden.

Hiermit erkläre ich, dass ich keine Hilfe von gewerblichen Promotionsberatern bzw. –vermittlern in Anspruch genommen habe und auch künftig nicht nehmen werde.

Bayreuth, den 27.11.2015

---

Josef Hausner